

Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн

HIGH-RESOLUTION NUCLEAR
MAGNETIC RESONANCE

J. A. POPLÉ

*National physical laboratory
Teddington, England*

W. G. SCHNEIDER AND H. J. BERNSTEIN

*National research council
Ottawa, Canada*

McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC
New York Toronto London
1959

СПЕКТРЫ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Перевод с английского

В. Ф. БЫСТРОВА, А. У. СТЕПАНЯНЦ,
Э. З. УТЯНСКОЙ, Т. Н. ХАЗАНОВИЧА

Под редакцией

доктора физ.-мат. наук Н. Д. СОКОЛОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1962

ПРЕДИСЛОВИЕ

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения — недавно возникший и быстро развивающийся метод исследования строения вещества. Данная монография — единственная в мировой литературе. В ней подробно изложены принципы ядерного магнитного резонанса и основы экспериментальной техники; охвачен большой материал (включая неопубликованные работы авторов) по применению спектроскопии высокого разрешения в химических и физико-химических исследованиях. Особое внимание обращено на такие вопросы, как изомерия, таутомерия, конформационный анализ и водородная связь. Детально изложены методы анализа спектров ЯМР и приведены многочисленные примеры.

Книга представляет интерес для научных работников — физиков и химиков, преподавателей высших учебных заведений, аспирантов, студентов старших курсов, интересующихся ядерным магнитным резонансом и его приложениями в химии.

Предлагаемая советскому читателю книга Попла, Шнейдера и Бернштейна представляет собой пока единственную в мировой литературе монографию, посвященную спектрам ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Быстрое совершенствование аппаратуры магнитной радиоспектроскопии позволило осуществить широкие исследования тонкой и сверхтонкой структуры ядерных магнитных спектров, характерной для молекул в жидкой и газовой фазах. В результате за короткое время возникло новое мощное направление в изучении строения молекул и молекулярных явлений, возможности которого оказались гораздо шире, чем это можно было предполагать вначале, и еще далеко не исчерпаны.

Чтобы представить себе разнообразие химических задач, решаемых при помощи этого физического метода, достаточно назвать такие задачи, как определение изомерной структуры молекул, исследование поворотной изомерии, внутреннего вращения, таутомерных превращений и водородной связи, измерение скоростей быстрых реакций и констант равновесия, решение аналитических задач, получение данных об электронном окружении ядер, влиянии среды и др.

Правда, применимость метода ядерного магнитного резонанса, естественно, ограничена соединениями, содержащими магнитные ядра. Рамки его, однако, значительно расширяются при применении изотопов, ядра которых обладают магнитными моментами. Другое ограничение метода обусловлено тем, что пока чувствительность спектрометров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения довольно низка. Чтобы получить необходимое превышение, например, протонного сигнала над шумом, образец в лучших установках должен содержать не

менее 10^{17} ядер данного сорта; в некоторых спектрометрах это число поднимается до 10^{18} — 10^{19} . Вследствие этого концентрации исследуемых соединений должны быть всегда достаточно высоки.

Для книги Попла, Шнейдера и Бернштейна характерны ясность и простота изложения теоретических и экспериментальных основ метода. В ней содержится большое количество примеров его применения в различных областях химии. Этим книга отличается от других монографий по ядерному магнитному резонансу, опубликованных на русском языке* [1—4]. В книге собран большой фактический материал по спектрам ядерного магнитного резонанса высокого разрешения и приведена довольно полная библиография (по состоянию на 1958 г.), благодаря чему монография может служить также и справочным пособием.

За два с лишним года, прошедших со времени выхода в свет книги на английском языке, в периодической печати появилось огромное количество сообщений о новых работах, выполненных при помощи метода ядерного магнитного резонанса. Некоторые результаты этих работ можно найти в обзорных статьях [6]. Одна из характерных особенностей работ последних лет заключается в значительном увеличении числа различных изотопов, применяемых в исследованиях при помощи ядерного магнитного резонанса. Особенно широко и успешно применяется изотоп углерода C^{13} , который, в отличие от C^{12} , обладает магнитным моментом. Эти исследования дают возможность судить о подвижности и электронном окружении атомов углерода,

* В 1959 г. в Нью-Йорке издана книга Джекмана [5], посвященная специально применению ядерного магнитного резонанса в органической химии.

[1] Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, М., 1957.

[2] Леша А., Ядерная индукция. ИЛ, М., 1962.

[3] Инграм Д., Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. ИЛ, М., 1959.

[4] Конферман Г., Ядерные моменты. ИЛ, М., 1960.

[5] Jackman L. M., Application of NMR spectroscopy in organic chemistry, N. Y., 1959.

[6] Reilly C. A., Anal. Chem., **32**, 221 (1960). Conroy H. P., Adv. Chem. Meth. and Results, **2**, 265 (1960). Corio P. L., Chem. Rev., **60**, 363 (1960). Гречишкин В. С., У.Ф.Н., **69**, 189 (1959). Александров И. В., Усп. химии, вып. 9, 1138 (1960). Хуцишвили Г. Р., У.Ф.Н., **69**, 9 (1960). Simonin M. P., Bull. de la Chimie de France, No 2, 401 (1961).

введенных в определенные места молекулы, что очень важно для органической химии и существенно дополняет данные, полученные при помощи резонанса от других ядер.

В книге слабо представлены и некоторые другие направления развития метода ядерного магнитного резонанса, приобретающие все более важное значение в исследованиях молекул в жидкой и газовой фазах. К ним относятся измерения времен релаксации, особенно при помощи импульсных методов (метод спинового эха, двойной резонанс и др.).

В монографии не нашли отражения работы советских ученых, которые в последние годы опубликовали ряд важных сообщений об экспериментальных и теоретических исследованиях в области ядерного магнитного резонанса. Некоторые из этих работ указаны в дополнительном списке литературы в конце книги.

Перевод книги выполнен В. Ф. Быстровым (гл. 4, 5, 7, 11), А. У. Степанянц (гл. 2, 3, 12, 16, 19), Э. З. Утянской (гл. 13—15, 17, 18), Т. Н. Хазановичем (гл. 1, 6, 8—10). Главу 4 редактировал Л. Л. Декабрун.

Н. Соколов

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

Со времени первых работ с веществом в конденсированном состоянии (1945 г.) область применения ядерного магнитного резонанса значительно расширилась. Первые исследования с высоким разрешением, проведенные на жидкостях, показали, что магнитный резонанс может обнаружить малые изменения в химическом окружении ядер и обещает дать ряд важных результатов в различных областях химии и химической физики. В последние годы это обещание было выполнено. Быстрое развитие техники сделало ядерный магнитный резонанс одним из наиболее мощных средств в химических исследованиях. Им широко пользуются химики-органики в структурных исследованиях и физико-химики и неорганики при изучении таких проблем, как изомерия, таутомерное равновесие, релаксационные процессы, скорости реакций и водородная связь. Ввиду постоянно растущего интереса к этой области авторы считают, что многим химикам и физикам будет полезна книга, содержащая достаточно полное изложение основных принципов спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, определение области ее применения и обзор современных достижений. Данная книга представляет собой попытку удовлетворить это требование. Речь будет идти только о спектроскопии высокого разрешения в жидкостях и газах; метод широких линий ядерного магнитного резонанса в твердых телах рассматриваться не будет.

Книга делится на две части: в части I изложены основные принципы ядерного магнитного резонанса и принципы действия применяемой аппаратуры, часть II содержит обзор приложений к химическим задачам. В теоретических разделах сделано упоминание на такие вопросы, как спектральный анализ и интерпре-

тация химических сдвигов, которые, по-видимому, наиболее важны для химических приложений. Хотя исчерпывающее изучение предмета требует знания квантовой механики, мы надеемся, что многие разделы могут быть изложены полуколичественным образом и без нее. По этой причине изложение в некоторых главах части I носит более качественный характер. Читателю, интересующемуся общим введением, следует прочесть гл. 1, первый раздел гл. 3 о методе магнитного резонанса, разделы из гл. 4 об аппаратуре и гл. 5 об основных чертах спектров высокого разрешения. Список общих обзорных статей вместе с обширной библиографией оригинальных исследований дан в конце книги.

В части II сделана попытка охватить большинство работ по высокому разрешению, опубликованных к моменту написания книги. Включен также обширный неопубликованный материал, полученный в лабораториях авторов. Однако некоторые пропуски неизбежны. Разумеется, с появлением новых работ некоторые экспериментальные данные устареют. Большая часть изложенного экспериментального материала связана с протонным магнитным резонансом. До некоторой степени это отражает интересы авторов, но, без сомнения, протон был и будет наиболее важным ядром в ядерных магнитно-резонансных исследованиях.

*Дж. Попл,
В. Шнейдер,
Г. Бернстейн*

ЧАСТЬ I

ПРИНЦИПЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Г Л А В А 1

ВВЕДЕНИЕ

Помимо электрического заряда, некоторые атомные ядра обладают магнитными моментами. Такую гипотезу впервые выдвинул Паули [323] для объяснения сверхтонкой структуры атомных спектров. С тех пор эта гипотеза была подтверждена множеством способов. Если систему ядер, обладающих магнитными моментами, поместить во внешнее магнитное поле, то на них будут действовать пары сил, стремящихся выстроить моменты параллельно полю. Непосредственное наблюдение этого явления достаточно трудно, однако возможно создать условия, при которых магнитные моменты будут поглощать энергию переменного магнитного поля, колеблющегося с частотой, лежащей в радиодиапазоне. Это поглощение и приводит к возникновению ядерного магнитно-резонансного спектра (или сокращенно — ЯМР спектра). Если ядро не обладает магнитным моментом, то магнитно-резонансный спектр наблюдать нельзя. Впервые метод ЯМР был успешно применен в экспериментах с молекулярными пучками [361], но еще раньше было указано на возможность наблюдения резонансного поглощения в других состояниях вещества [145]. В 1945 г. Перселл, Торри и Паунд [358] и Блох, Хансен и Паккард [53], пользуясь такими простыми веществами, как твердый парафин и вода, впервые обнаружили ядерно-резонансные явления в конденсированных средах.

Исследуя спектры ЯМР, мы, по сути дела, пользуемся ядром как пробным магнитом, служащим для исследования локальных магнитных эффектов внутри молекулярной системы. Локальное магнитное поле вблизи данного ядра зависит от его химического окружения и определяется рядом факторов, в том числе поляризацией отдаленных частей образца, магнитными моментами (ядерными и электронными) соседних молекул и внутримолекулярными эффектами, связанными с другими ядрами и электронами той же самой молекулы. Таким образом, этот вид спектроскопии имеет определенную ценность для исследования строения молекул и влияния окружения; его применение

к самым различным областям химии быстро расширялось вслед за развитием техники физического эксперимента. В этой книге будут рассмотрены применения ЯМР спектроскопии к упомянутым молекулярным задачам, особенно в жидких и газообразных средах.

1-1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЯДЕР

Ядерные магнитные моменты. Магнитные свойства ядер лучше всего определить заданием их момента количества движения, т. е. спина. Согласно общим принципам квантовой механики, наибольшее измеримое значение компоненты момента количества движения некоторой системы (в частности, ядра) должно быть целым или полуцелым кратным приведенной постоянной Планка $\hbar$, равной $\hbar/2\pi$. Если мы обозначим через I наибольшее значение компоненты момента, то I будет представлять собой спиновое квантовое число. Установлено, что ядро может находиться в $(2I + 1)$ состояниях, в которых проекция момента на любое выбранное направление имеет одно из значений: $I, I-1, \dots, (-I+1), -I$. В отсутствие внешнего поля все эти состояния имеют одинаковую энергию.

Все данные, касающиеся магнитных свойств ядер, находятся в согласии с гипотезой о том, что магнитный момент равен нулю, если $I = 0$, а если I отлично от нуля, то магнитный момент всегда параллелен вектору момента количества движения. Тогда, если обозначить *наибольшее измеримое значение компоненты магнитного момента через μ* , то все измеримые значения компоненты магнитного момента выражаются в виде $m\mu I$, где m — *магнитное квантовое число* — может принимать значения:

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I. \quad (1-1)$$

Так как векторы момента количества движения и магнитного момента параллельны, то часто удобно характеризовать магнитные свойства ядер величиной γ , определяемой соотношением:

$$\mu = \gamma(I\hbar). \quad (1-2)$$

Величина γ называется *гиромангнитным отношением**, она имеет размерность радиан · гаусс⁻¹ · секунда⁻¹.

Величина ядерного магнитного момента может быть выражена и другим способом: в единицах ядерного магнетона, т. е. магнитного момента, который следовало бы приписать протону (спин $I = 1/2$), если бы его можно было рассматривать как вра-

* Авторы пользуются более точным термином «магнитогирическое (magnetogyric) отношение», который, однако, в русской научной литературе не употребляется. — *Прим. перев.*

щуюся сферическую частицу с равномерным распределением массы и заряда по поверхности. Легко вычислить, что ядерный магнетон равен $e\hbar/2M_p c$, где M_p — масса протона, e — его заряд и c — скорость света. Численная величина магнетона $5,0493 \times 10^{-24}$ эрг/гс. Однако эта слишком упрощенная модель дает только порядок величины ядерного магнитного момента. Действительный магнитный момент ядра со спином I может быть выражен через ядерный магнетон в виде:

$$\mu = g \frac{e\hbar}{2M_p c} I, \quad (1-3)$$

где безразмерная постоянная g называется *ядерным g-фактором**.

Следует подчеркнуть, что введенные определения говорят о наибольшем измеримом значении компоненты различных векторов. Согласно квантовой механике, эти значения отличны от величины (длины) вектора. Так, величина момента количества движения для системы со спином I равна

$$\hbar\sqrt{I(I+1)}. \quad (1-4)$$

Соответствующие выражения можно написать для остальных векторов.

Таблица ядер с отличными от нуля спинами и магнитными моментами, выраженными в единицах ядерного магнетона (см. формулу 1-3), дана в приложении А. В полной таблице известных ядерных спинов имеются некоторые закономерности, которые можно выразить через порядковый номер Z и массовое число A . Эти закономерности формулируются следующим образом:

1. Если массовое число A нечетно, то ядерный спин полуцелый.
2. Если массовое число A и порядковый номер Z четны, то спин равен нулю.
3. Если массовое число A четно, а порядковый номер Z нечетен, то спин целый.

Ядра со спином $I = 0$ не дают магнитно-резонансных спектров. Важно заметить, что некоторые часто встречающиеся ядра, такие, как C^{12} и O^{16} , принадлежат к этому классу. Это означает, что очень большое число органических молекул, содержащих только атомы Н, С и О, дают только протонные магнитно-

* Этот g -фактор введен по аналогии с множителем Ланде для электрона, для которого можно написать соотношение, аналогичное (1-3). Теоретический магнитный момент электрона $e\hbar/2mc$, где m — масса электрона, называется магнетоном Бора. Он равен $9,273 \cdot 10^{-21}$ эрг/гс. Так как масса протона во много раз больше массы электрона, то его магнитный момент соответственно много меньше.

резонансные спектры, не осложненные влиянием спинов других ядер (если не учитывать ядер C^{13} и O^{17} , содержащихся в очень небольшой концентрации).

Ядерный электрический квадрупольный момент. Другое свойство ядер, которое может проявиться в спектрах ЯМР — это электрический квадрупольный момент, также связанный со спином. Он служит мерой отклонения от сферического распределения заряда в ядре, т. е. показывает, вытянуто ли оно или, наоборот, сплющено. Существует теоретически строго обоснованное [367] правило, которое гласит, что только ядра со спином, равным или большим 1, обладают электрическим квадрупольным моментом. ЯМР эксперименты на ядрах с $I = 1/2$, в том числе на протонах, не осложнены, следовательно, взаимодействием ядерного квадрупольного момента с электрическим окружением. Известные значения электрического квадрупольного момента также приведены в приложении А.

1-2. УРОВНИ ЭНЕРГИИ ЯДРА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Если ядро, обладающее магнитным моментом, помещено в однородное магнитное поле напряженностью H_0 , направленное по оси z , то его энергия (по отношению к энергии в отсутствие поля) равна

$$-\mu_z H_0, \quad (1-5)$$

где μ_z — проекция ядерного магнитного момента на направление поля. Это выражение получается и при квантово-механическом рассмотрении. Следовательно, ядро со спином I , у которого μ_z принимает $(2I + 1)$ различные значения, имеет дискретные уровни энергии:

$$-\mu H_0, -\frac{I-1}{I}\mu H_0, \dots, \frac{I-1}{I}\mu H_0, \mu H_0. \quad (1-6)$$

В этом ряду уровней расстояние между соседними уровнями везде одно и то же и равно $\mu H_0/I$. Расщепление уровней энергии в магнитном поле можно назвать *ядерным зеемановским расщеплением*, так как оно аналогично расщеплению электронных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана). Зеемановское расщепление проиллюстрировано на рис. 1 для системы с $I = 1$ (с тремя уровнями энергии).

Сущность ядерного магнитного резонанса заключается в поглощении и излучении квантов энергии, которые вызывают переходы между зеемановскими уровнями. Из правила частот Бора следует, что частота электромагнитного поля, вызываю-

щего переходы между соседними уровнями, определяется формулой

$$h\nu = \frac{\mu H_0}{I}; \quad (1-7)$$

вспоминая определение гиромагнитного отношения (уравнение 1-2), найдем

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}, \quad (1-8)$$

т. е. частота пропорциональна приложенному полю. Если в качестве типичного примера взять значение μ для протона ($1,42 \times 10^{-23}$ эрг/гс) и $H_0 = 10\,000$ гс, то, согласно (1-8), резонансная частота равна 42,6 Мгц. Такая частота может быть генерирована обычными радиотехническими методами.

Вычисление вероятностей переходов показывает, что осциллирующее однородное магнитное поле может вызвать переходы только между соседними уровнями с $m = -1$ и $m = 0$ или между $m = 0$ и $m = 1$, но не между $m = -1$ и $m = 1$. Мы видим, что в данном магнитном поле H_0 переходы будут происходить только при характерной для каждого ядра частоте, которая, если не учитывать влияния окружения, пропорциональна H_0 и гиромагнитному отношению γ .

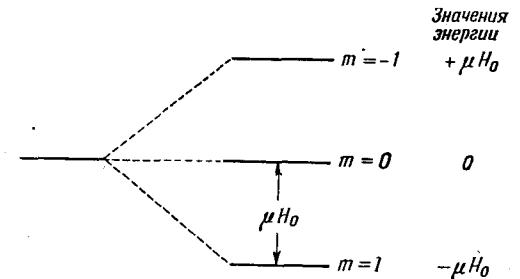


Рис. 1. Зеемановское расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле.

1-3. МАГНИТНОЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Во многих случаях основным фактором, определяющим магнитное влияние окружения на данное ядро, является поле, создаваемое магнитными дипольными моментами соседних ядер, которые находятся в некоторых фиксированных положениях. Если какое-либо другое ядро находится на расстоянии R , то величина создаваемого им поля лежит между $\pm 2\mu/R^3$. Для протона при $R = 1$ Å этот интервал равен 57 гс. Таким образом, различные ядра в образце находятся не в одном и том же однородном магнитном поле H_0 , а испытывают действие различных полей, напряженность которых лежит в интервале порядка 50 гс. Следовательно, магнитный резонанс будет наблюдаться в некотором интервале частот, т. е. произойдет уширение спектральной линии.

Приведенные рассуждения справедливы, однако, только когда ядра сохраняют свои положения по отношению к своим соседям и к внешнему полю, как это имеет место в твердых телах. В жидкостях и газах, где молекулы быстро перемещаются и вращаются, магнитное поле, действующее на данное ядро со стороны других ядер, в среднем равно нулю. Вообще, усреднение до нуля действия достаточно быстро флуктуирующего окружения представляет собой общую закономерность резонансных явлений. Такое усреднение устраняет причину диполь-дипольного уширения, и линия становится много уже. Таким образом, ЯМР спектроскопия жидкостей и газов во многих отношениях отличается от спектроскопии твердых тел и, вообще говоря, требует другой экспериментальной техники.

Ширина линий магнитного резонанса в твердых телах определяется взаимным расположением ядер и может быть использована для получения сведений о молекулярном строении. Известно большое число исследований такого рода. Кроме того, могут быть получены сведения о вращении молекул в кристаллах, в тех случаях, когда магнитное поле, создаваемое соседними ядрами, усредняется не полностью. Эти вопросы относятся к более или менее отдельному предмету, который подробно изложен в других обзорах, в частности, в книге Эндрю [15]. Здесь мы будем рассматривать только ЯМР спектроскопию жидкостей и газов, когда диполь-дипольное уширение играет второстепенную роль.

1-4. ЭЛЕКТРОННОЕ МАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ

Второй эффект окружения, который следует рассмотреть, — это влияние электронного окружения. У атомов или молекул, помещенных в магнитное поле, возникает диамагнитный момент, обусловленный индуцированным орбитальным движением электронов. Это движение электронов образует в молекуле эффективные токи, и, следовательно, создает вторичное магнитное поле, которое также действует на ядро. Так как индуцированные токи пропорциональны приложенному полю H_0 , вторичное поле также пропорционально H_0 . Таким образом, локальное магнитное поле в точке, где находится ядро, равно

$$H_{\text{лок}} = H_0(1 - \sigma), \quad (1-9)$$

где σ — безразмерная постоянная, не зависящая от H_0 , но зависящая от химического (электронного) окружения. Константа σ называется *постоянной экранирования*, так как локальное поле обычно несколько меньше внешнего. Величина σ меняется от

значения порядка 10^{-5} для протона до значений порядка 10^{-2} для тяжелых атомов.

Экранирование ядер приводит к сближению зеемановских уровней (рис. 2). При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших частотах. Если проводить эксперимент, изменяя поле H_0 до тех пор, пока не наступит резонанс, то напряженность приложенного поля должна иметь большую величину по сравнению со случаем, когда ядро не экранировано.

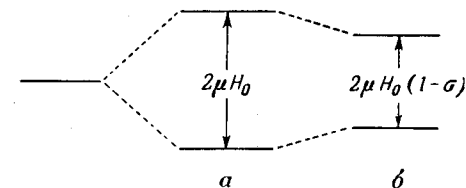


Рис. 2. Влияние электронного экранирования на зеемановские уровни ядра. а — уровни неэкранированного ядра; б) уровни экранированного ядра.

При рассмотрении ЯМР спектров ядер одного вида в различных химическом окружении, т. е. ядер, находящихся либо в различных молекулах, либо в химически различных положениях в одной молекуле, обнаруживается соответствующий набор констант экранирования. В результате резонансные частоты для каждого химически различного положения ядра будут находиться

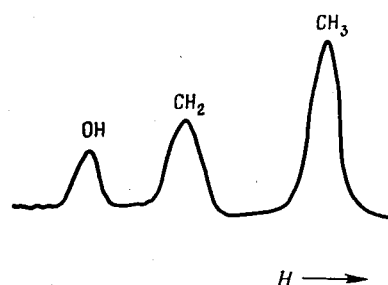


Рис. 3. Спектр протонного резонанса жидкого этилового спирта, снятый при низком разрешении. Видны отдельные сигналы протонов метильной, метиленовой и гидроксильной групп.

ся в разных частях спектра. Смещение сигнала в зависимости от химического окружения, обусловленное различием в константах экранирования, называется *химическим сдвигом*. Найт [220] в 1949 г. впервые наблюдал близкое по природе явление в металлах. Позднее сдвиги в различных химических соединениях наблюдали Проктор и Ю [352] в эксперименте на ядрах N^{14} , Диккинсон [118] — на F^{19} , Линдстрем [248] и Томас [439] — на протонах.

В опытах со спиртом Арнольд, Дарматти и Паккард [21] в 1951 г. получили первый спектр с отдельными линиями, соответствующими химически различным положениям ядер в одной молекуле.

Рассмотрим в качестве примера этиловый спирт CH_3CH_2OH . В этой молекуле три типа протонов: три протона метиловой группы, два — метиленовой и один протон гидроксила. Типичный спектр протонного магнитного резонанса этилового спирта,

полученный при низком разрешении, показан на рис. 3. Ясно видно три отдельных сигнала, соответствующие трем типам протонов. Далее, так как интенсивности находятся примерно в отношении 3:2:1, то отнесение спектра не представляет труда.

1.5. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Когда были сняты первые ЯМР спектры ряда жидкостей, то обнаружилось, что в спектрах некоторых веществ больше линий, чем это следует из простой оценки числа неэквивалентных ядер [353, 162, 177]. Один из первых примеров — это резонанс на фторе



Рис. 4. Дублет в спектре резонанса на ядрах фтора в молекуле POCl_2F (Гутовский, Мак-Колл и Сликтер [166]).

ре в молекуле POCl_2F , спектр которого показан на рис. 4. Спектр состоит из двух линий равной интенсивности, хотя в молекуле есть только один атом фтора. Молекулы других соединений давали симметричные мультиплетные сигналы (триплеты, квартеты и т. д.). Другим важным фактом, обнаруженным в таких спектрах,

было то, что расстояние между линиями, измеренное в частотной шкале, не зависит от приложенного поля H_0 , вместо того, чтобы быть ему пропорциональным, как должно было быть в случае, если бы мультиплетность возникла из-за различия в константах экранирования. На основании ряда подобных данных Гутовский, Мак-Колл и Сликтер [165] и Хан и Максвелл [178] предположили, что мультиплеты возникают в результате взаимодействия между спинами ядер, которое пропорционально скалярному произведению

$$I(1) \cdot I(2), \quad (1-10)$$

где $I(1)$ и $I(2)$ — векторы ядерных спинов. В отличие от прямого диполь-дипольного взаимодействия, энергия этого взаимодействия не усредняется при вращении молекул, благодаря чему его влияние проявляется в спектрах жидкостей. Рэмзи и Перселл [368] первыми истолковали это взаимодействие, показав, что оно обусловлено механизмом косвенной связи через электронное окружение. Это значит, что ядерный спин стремится ориентировать спины электронов, окружающих данное ядро, те в свою очередь ориентируют спины других электронов и через них — спины других ядер. Энергия спин-спинового взаимодей-

ствия обычно выражается в герцах (т. е. постоянную Планка принимают за единицу энергии). Наблюдаемые энергии находятся в интервале от 1000 гц до таких малых значений, которые лежат на границе чувствительности приборов ($< 1 \text{ гц}$).

1-6. ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Постоянное совершенствование экспериментальной техники сделало возможным высокое разрешение отдельных сигналов ядерного резонанса и в значительной степени ускорило применение ЯМР спектроскопии к большому кругу химических задач. Не вызывает сомнения, что дальнейшее повышение разрешения, которого следует ожидать в будущем, даст более точные данные и может открыть путь новым применениям.

Термин «ЯМР спектроскопия высокого разрешения» в настоящее время применяется к таким ядерно-резонансным экспериментам, в которых разрешение настолько высоко, что позволяет разделить сигналы от ядер, принадлежащих одной и той же молекуле. Обычно также наблюдается тонкая структура резонансных сигналов, обусловленная спин-спиновым взаимодействием. Однако спектры большинства твердых тел состоят из характерных широких сигналов, обусловленных прямым диполь-дипольным взаимодействием ядерных спинов; они получают при помощи так называемого метода широких линий.

В ЯМР спектре высокого разрешения молекул с несколькими группами ядер имеется много отдельных линий (сигналов), вызванных различием в электронном экранировании и спин-спиновым взаимодействием. Чтобы извлечь сведения, содержащиеся в таком спектре, нужно определить химические сдвиги отдельных ядер и константы спин-спинового взаимодействия между ними. Последнее оказывает большую помощь в окончательном установлении соответствия между сигналами и отдельными атомами в молекуле. Общие черты ЯМР спектров и различные методы их детального анализа изложены в гл. 5 и 6.

К настоящему времени накоплены сведения о химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия для большого числа атомов и молекул. Теоретическая интерпретация этих величин может привести к лучшему пониманию характера распределения электронов в молекулах и природы химической связи. В гл. 7 и 8 обсуждаются квантово-механические исследования, проведенные по этим вопросам теории.

Оказывается, что временные аспекты ядерного магнитного резонанса делают возможным применение этого метода к изу-

чению некоторых процессов, протекающих с конечной скоростью, в том числе к изучению скоростей химических реакций. В гл. 10 изложены теоретические основы некоторых из этих приложений.

Без сомнения, в настоящее время ЯМР спектроскопия шире всего применяется в структурных исследованиях. Идентификация атомов или групп в молекуле, определение их относительного расположения часто могут быть просто и непосредственно получены из ЯМР спектров. Для этого требуется составление каталога химических сдвигов в различных соединениях или классах соединений. Имеющиеся данные собраны в гл. 11 и 12. Современное развитие ЯМР спектроскопии следует по пути, предложенному инфракрасной спектроскопией. После развития теории и накопления большого количества экспериментального материала по спектрам, из которых были получены таблицы характеристических «групповых» частот, инфракрасная спектроскопия стала неоценимым инструментом химиков. В этой связи следует заметить, что из всех соединений, которые известны в настоящее время или которые, возможно, будут синтезированы, соединения, содержащие водород, составляют большую часть. Кроме того, протонный магнитный резонанс в настоящее время исследован в большем масштабе, чем резонанс других ядер. Эти соображения, по крайней мере частично, оправдывают предпочтение, оказываемое в этой книге протонному резонансу.

Некоторые другие применения, связанные с вопросами изомерии и внутреннего вращения, конформационного анализа и таутомерии, изложены в гл. 13, 14, 17 соответственно. Хотя эти явления ни экспериментально, ни теоретически в достаточной степени еще не изучены, исследования при помощи протонного резонанса представляются довольно перспективными.

Изучение водородной связи, а также других межмолекулярных взаимодействий представляет собой одно из самых плодотворных применений протонного резонанса (гл. 15). Благодаря тому, что метод ЯМР в настоящее время является одним из наиболее чувствительных, при его помощи можно обнаружить даже относительно слабые водородные связи. Этот метод может быть также применен для изучения некоторых явлений, связанных с обменом протонов, и для изучения диссоциационного равновесия в водных растворах кислот и оснований (гл. 18).

Наконец, применение метода ЯМР для количественного анализа обсуждается в главе 19. К настоящему времени возможности метода ЯМР в этом направлении использованы еще не полностью, что, в частности, объясняется относительно высокой стоимостью оборудования по сравнению с другими методами. Тем не менее, без сомнения, метод ЯМР удобен для некоторых аналитических операций и будет широко применяться в будущем.

ГЛАВА 2

ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

2-1. ВВЕДЕНИЕ

Основным объектом исследования при помощи метода ЯМР является молекула, помещенная в магнитное поле. Поэтому естественно ожидать, что правильной интерпретации результатов этих экспериментов может помочь знание различных магнито-химических свойств вещества, в частности, магнитной восприимчивости. Действие магнитного поля на электроны молекулы в основном сводится к индуцированию определенных орбитальных движений или токов и к упорядочению направлений электронных спинов. Эти виды намагничивания проявляются как в макроскопических свойствах вещества, отображаемых уравнениями классической электродинамики, так и в локальных внутренних свойствах, наблюдаемых методами ЯМР. В этой главе мы прежде всего обсудим те особенности магнитной восприимчивости, сведения о которых позднее пригодятся нам при изучении ядерного магнитного резонанса.

а. Магнитная восприимчивость. Согласно уравнениям классической электродинамики, магнитная индукция $\mathbf{B}$ и напряженность магнитного поля $\mathbf{H}$ связаны соотношением:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}, \quad (2-1)$$

где $\mathbf{M}$ — намагниченность, или магнитный момент единицы объема. Для изотропной неферромагнитной среды этот магнитный момент пропорционален напряженности поля $\mathbf{H}$:

$$\mathbf{M} = \chi_v \mathbf{H}, \quad (2-2)$$

где χ_v зависит только от природы вещества и называется *объемной магнитной восприимчивостью*.

Объемная восприимчивость χ_v может иметь любой знак. Если она положительна, т. е. если индуцированный магнитный момент параллелен направлению поля, то вещество называют *парамагнетиком*, если же восприимчивость отрицательна, то — *диамагнетиком*. Парамагнетизм, как правило, свойствен лишь веществам, имеющим электроны с неспаренными спинами. Большинство же веществ — диамагнетики. Последнее обстоя-

тельство связано с тем, что диамагнитные свойства проявляют все вещества, в то время как полная восприимчивость парамагнитных веществ оказывается положительной только в силу того, что вклад от электронных спинов превышает вклад диамагнитной составляющей.

Для большинства веществ объемная восприимчивость χ_v пропорциональна плотности. В связи с этим целесообразно рассматривать в качестве основной величины восприимчивость, приходящуюся на молекулу. Удельная магнитная восприимчивость (на грамм) χ и молярная магнитная восприимчивость χ_M связаны соотношением:

$$\chi_M = M\chi = \frac{M\chi_v}{d}, \quad (2-3)$$

где M — молекулярный вес, d — плотность. Для диамагнитных сред χ почти не зависит от температуры, тогда как в парамагнитных веществах χ обратно пропорционально температуре.

Если магнитные моменты и напряженности полей выражать в электромагнитных единицах, то объемная восприимчивость χ_v будет величиной безразмерной. Для обычных диамагнитных веществ она имеет величину порядка -10^{-6} . Для парамагнитных веществ χ_v больше и, конечно, имеет противоположный знак.

В кристаллах с достаточно низкой симметрией направление магнитного момента единицы объема $\mathbf{M}$ не совпадает с направлением $\mathbf{H}$, вследствие чего диамагнитные восприимчивости χ_M и χ_v оказываются тензорами второго ранга. Эти тензоры характеризуются направлением своих главных осей и величиной главных компонентов восприимчивости. Главные компоненты молярной восприимчивости будем в дальнейшем обозначать через χ_1 , χ_2 , χ_3 , причем

$$\chi_M = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3). \quad (2-4)$$

В том случае когда компоненты χ_1 , χ_2 , χ_3 не равны между собой, говорят, что система обладает *диамагнитной анизотропией*. Если, например, две компоненты χ_1 и χ_2 равны, то степень анизотропии характеризуется величиной

$$\Delta\chi = \chi_3 - \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2) = \chi_3 - \chi_1. \quad (2-5)$$

6. Химические равновесия и реакции в магнитном поле. Прежде чем перейти к дальнейшему рассмотрению, необходимо уделить некоторое внимание вопросам прямого влияния магнитного поля на термодинамические свойства веществ и химическое рав-

новесие. Поскольку для наблюдения ядерного магнитного резонанса применяются довольно сильные магнитные поля, необходимо выяснить, в какой мере значения констант равновесия отклоняются при этом от соответствующих значений при нормальных условиях.

Мы можем оценить степень прямого влияния магнитного поля на термодинамические свойства веществ, сравнив типичные значения магнитной и тепловой энергии. Пусть, например, исследуется вещество с молярной диамагнитной восприимчивостью $\chi_M = 10^{-4}$. Так как магнитная энергия одного моля равна $\frac{1}{2}\chi_M H^2$, то в поле 10 000 гс плотность энергии равна 5000 эрг/моль. Однако плотность тепловой энергии, определяемая величиной RT , при комнатной температуре примерно равна $2,5 \cdot 10^{10}$ эрг/моль. Следовательно, влияние магнитной энергии на термодинамические свойства пренебрежимо мало. Даже для парамагнитных веществ, для которых χ_M может иметь большие значения, относительная величина магнитной энергии очень мала за исключением области самых низких температур.

Аналогичные рассуждения применимы при оценке влияния магнитного поля на скорость химических реакций. Изменение энергии активации в принципе возможно в том случае, когда магнитная восприимчивость активированного комплекса отличается от магнитных восприимчивостей реагирующих веществ. Однако такие изменения всегда будут очень малы по сравнению с RT , и соответствующие им изменения в константе скорости реакции не настолько велики, чтобы их следовало учитывать.

2-2. АТОМНЫЙ ДИАМАГНЕТИЗМ

Обращаясь к электронной интерпретации диамагнетизма, мы начнем с рассмотрения поведения свободных атомов в магнитном поле. Теория этого явления относительно проста и была получена чисто классическим путем Ланжевром [231] еще до развития квантово-механической теории строения атома.

В своем выводе Ланжевен исходил из теоремы Лармора [232] об эквивалентности движения электрона в постоянном магнитном поле движению электрона в равномерно вращающейся системе координат в отсутствие магнитного поля. Рассмотрим сначала уравнение движения электрона в магнитном поле $\mathbf{H}$ и электрическом поле $\mathbf{E}$:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = - \frac{e d\mathbf{r}}{c dt} \times \mathbf{H} - e\mathbf{E}. \quad (2-6)$$

Здесь вектор $\mathbf{H}$ постоянен, а напряженность электрического поля $\mathbf{E}$ представляет собой вектор с центром в начале координат; если начало координат находится в ядре, то $\mathbf{E}$ параллельно $\mathbf{r}$.

Напишем теперь уравнение движения электрона относительно системы координат, вращающейся с постоянной угловой скоростью ω , но при отсутствии магнитного поля $\mathbf{H}$

$$m \left[\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + 2 \left(\omega \times \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) + \omega \times (\omega \times \mathbf{r}) \right] = -e\mathbf{E}. \quad (2-7)$$

Для достаточно малых значений ω третьим членом в левой части уравнения (2-7) можно пренебречь. Возвращаясь к уравнению (2-6), мы видим, что для не слишком сильных магнитных полей оно равносильно уравнению движения электрона в отсутствие магнитного поля в системе координат, вращающейся равномерно с угловой скоростью

$$\omega = \frac{e\mathbf{H}}{2mc}. \quad (2-8)$$

Итак, если электрон в покоящейся системе координат в отсутствие магнитного поля не имеет результирующей угловой скорости, то во вращающейся системе координат он будет обла-

дать угловой скоростью $-\omega$. Таким образом, действие магнитного поля на электрон эквивалентно сообщению всей системе угловой скорости $\frac{e\mathbf{H}}{2mc}$. В следующей главе мы убедимся, что ядерные спины под действием магнитного поля ведут себя аналогичным образом.

Прецессия электронов вокруг направления магнитного поля создает магнитный момент. Действительно, рассмотрим электрон, находящийся в некоторой точке на расстоянии r от начала координат, радиус-вектор которой образует угол θ с направлением магнитного поля $\mathbf{H}$ (рис. 5). В этом случае ось прецессии будет параллельна направлению магнитного поля, и поэтому электрон создает в указанном на рисунке направлении ток, сила которого равна

$$-\frac{e^2 H}{4\pi mc}. \quad (2-9)$$

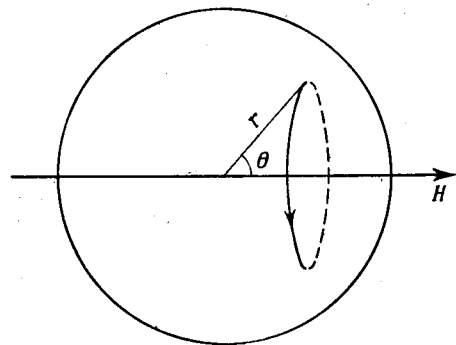


Рис. 5. Вращение электронов вокруг направления магнитного поля.

Отрицательный знак здесь связан с зарядом электрона $-e$. Контур этого тока ограничивает площадь $\pi r^2 \sin^2 \theta$ и тем самым возбуждает магнитный момент, равный

$$-\frac{e^2 H r^2 \sin^2 \theta}{4\pi mc^2}. \quad (2-10)$$

Направление созданного током магнитного момента противоположно направлению $\mathbf{H}$, т. е. прецессия электронов в магнитном поле приводит к появлению у атома диамагнитных свойств. Полный магнитный момент атома можно найти, умножив выражение (2-10) на вероятность нахождения электрона в данной точке пространства с координатами r и θ и проинтегрировав по всему пространству. Это приводит к следующему выражению для полного момента:

$$-\frac{e^2 H}{6\pi mc^2} \sum_i \overline{r_i^2}, \quad (2-11)$$

где $\overline{r_i^2}$ — среднее значение квадрата радиуса i -го электрона. Отсюда для молярной диамагнитной восприимчивости получаем выражение:

$$\chi_M = -\frac{Ne^2}{6\pi mc^2} \sum_i \overline{r_i^2}. \quad (2-12)$$

Следует отметить, что полученная формула не применима в том случае, когда атом или ион обладает неспаренным электроном или находится в состоянии, не имеющем сферической симметрии. Например, атом, находящийся в P -состоянии, обладает угловым моментом и, следовательно, имеет магнитный момент даже в отсутствие магнитного поля.

2-3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИАМАГНЕТИЗМ

Рассмотрим теперь поведение молекулы в магнитном поле. Нетрудно убедиться, что в данном случае теория значительно сложнее. Действительно, электронные токи, индуцированные в молекуле, ядра которой считаем фиксированными, будут обуславливать результирующий магнитный момент, зависящий от направления приложенного поля. Поэтому диамагнитная восприимчивость молекулы в общем случае представляет собой тензор, который может быть анизотропным. В жидкостях и газах быстрое движение молекул, разумеется, приводит к тому, что наблюдается только среднее значение этого тензора.

Формула для атомной восприимчивости, полученная выше классическим путем, в данном случае не применима, так как электрическое поле, действующее на электроны, не обладает сферической симметрией. Действительно, если ядра считать фиксированными и одно из них выбрать в качестве начала координат, то второе ядро будет создавать электрическое поле, изменяющееся при переходе к вращающейся системе координат. Вследствие этого уравнение движения электрона в равномерно вращающейся системе координат в отсутствие магнитного поля не будет более совпадать с соответствующим уравнением в покоящейся системе координат в присутствии поля. Так, например, в молекуле с фиксированными ядрами мы могли бы рассматривать движение электрона в системе координат, вращающейся около ядра углерода с соответствующей угловой скоростью. Однако в такой системе координат протоны двигались бы, вследствие чего уравнение движения электрона в магнитном поле отличалось бы от соответствующего уравнения в его отсутствие.

Рассмотренная выше классическая модель диамагнитной восприимчивости применима только в том случае, когда электростатический потенциал системы имеет аксиальную симметрию относительно любой прямой, параллельной направлению магнитного поля. Это условие, естественно, удовлетворяется для атомов, а для молекул оно выполняется только в случае линейных молекул, находящихся в Σ -состоянии, если при этом магнитное поле направлено вдоль оси молекулы. Только в этом случае электронное облако будет свободно вращаться относительно указанной оси с постоянной угловой скоростью $\frac{eH}{2mc}$, и тем же путем, что и при выводе уравнения (2-12), мы получим формулу:

$$\chi_M^{(2)} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \overline{(x_i^2 + y_i^2)}. \quad (2-13)$$

Предполагается, что магнитное поле направлено вдоль оси z .

Отсутствие аксиальной симметрии электростатического потенциала относительно направления магнитного поля препятствует такому движению электронов, и в результате этого полная диамагнитная восприимчивость уменьшается. В квантовой механике последнее обстоятельство объясняется тем, что под влиянием магнитного поля волновые функции некоторых возбужденных состояний накладываются на волновую функцию основного состояния. Это приводит к уменьшению энергии системы, что соответствует уменьшению полной диамагнитной вос-

приимчивости. В результате формула (2-13) должна быть заменена формулой Ван-Флека [445]:

$$\chi_M = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \overline{(x_i^2 + y_i^2)} + \frac{Ne^2}{2m^2c^2} \sum_{n(\neq 0)} \frac{|(0|\mathcal{M}_z|n)|^2}{E_n - E_0}. \quad (2-14)$$

Это выражение представляет собой магнитную восприимчивость системы в электронном состоянии 0 (которое обычно представляет собой основное состояние). Сумма $\sum_n$ во втором слагаемом

формулы берется по возбужденным состояниям n . Каждый член этой суммы представляет собой дробь, в числителе которой стоят матричные элементы компоненты $\mathcal{M}_z$ механического момента электрона, а в знаменателе — энергии возбуждения. Из вида формулы (2-14) ясно, что второе слагаемое всегда положительно и поэтому частично компенсирует первое; иногда его называют «парамагнитным членом, не зависящим от температуры». В некоторых особых случаях, когда система имеет низколежащие возбужденные состояния, второе слагаемое в формуле (2-14) может быть по величине больше первого, и вещество оказывается парамагнетиком.

Количественные расчеты молярной диамагнитной восприимчивости по формуле Ван-Флека (2-14) произведены лишь для немногих молекул. Наиболее тщательно выполненный расчет для молекулы водорода [470, 471] при помощи волновой функции Джемса и Кулиджа [207] дал значение $-3,8 \cdot 10^{-6}$, которое можно сравнить с экспериментальным значением $-4,005 \cdot 10^{-6}$, полученным Хэвансом [184]. Некоторые теоретические расчеты были сделаны для молекул азота и метана [65, 80, 87], но их результаты плохо согласуются с экспериментальными значениями, главным образом вследствие трудностей вычисления второго члена в формуле (2-14).

2-4. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДИАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И ПОСТОЯННЫЕ ПАСКАЛЯ

Экспериментальные методы определения диамагнитных восприимчивостей жидкостей, растворов и кристаллов изложены в различных монографиях [410]. Вообще говоря, точность измерений в лучшем случае составляет около 1%, однако не редки ошибки вплоть до 5%. Так как все жидкости в той или иной степени загрязнены растворенным кислородом воздуха, то может возникнуть дополнительная заметная ошибка [132], достигающая 1,7%, связанная с парамагнитной восприимчивостью

кислорода. Все эти неточности в экспериментальных значениях диамагнитных восприимчивостей сказываются, конечно, на оценках поправки на диамагнитную восприимчивость при измерении химических сдвигов (раздел 4-9).

Экспериментально было установлено, что χ_M имеет очень близкие значения для твердой, жидкой и газообразной фаз [371] и не зависит от температуры. Это находится в соответствии с теоретическими соображениями, при условии, что восприимчивость молекулы не зависит от свойств среды. В случае воды, для которой известны точные данные, магнитная восприимчивость имеет небольшой положительный температурный коэффициент [24], обусловленный изменением водородной связи с температурой.

Простейшей гипотезой, позволяющей получить выражение для магнитной восприимчивости смеси диамагнитных веществ, является предложенный Видеманом закон аддитивности, согласно которому молярная восприимчивость смеси двух компонент равна

$$\chi_{M \text{ смеси}} = x_1 \chi_{M_1} + x_2 \chi_{M_2}, \quad (2-15)$$

где x_1 и x_2 — молярные доли компонент смеси, а χ_{M_1} и χ_{M_2} — их молярные восприимчивости. Справедливость этого закона неоднократно подвергалась многочисленным проверкам. В критическом обзоре экспериментальных данных Ангус и Тилстон [18] пришли к выводу, что наблюдавшиеся на опыте небольшие отклонения от этого закона не выходят за пределы экспериментальных ошибок.

Если предположить аддитивность молярных объемов, то из уравнения (2-15) вытекает сходное соотношение для объемных восприимчивостей

$$\chi_v \text{ смеси} = \varphi_1 \chi_{v_1} + \varphi_2 \chi_{v_2}, \quad (2-16)$$

где φ_1 и φ_2 — объемные доли компонент смеси.

а. Постоянные Паскаля. Очень часто приходится иметь дело с веществами, для которых молярная диамагнитная восприимчивость экспериментально не определена. В таких случаях эту величину практически можно вычислить при помощи восприимчивостей составляющих молекулу атомов и так называемых структурных (конститутивных) постоянных. Этим путем можно достигнуть довольно успешных результатов ввиду того, что χ_M — приблизительно аддитивная функция, на что давно обратил внимание Паскаль [321]. Пользуясь имевшимися в то время экспериментальными данными, он нашел набор атомных составляющих молярной диамагнитной восприимчивости. Путем сум-

мирования восприимчивостей всех атомов, входящих в молекулу, ему удалось получить молярную восприимчивость, находящуюся в довольно хорошем согласии с наблюдаемыми значениями. В связи с уточнением экспериментальных данных и увеличением числа исследованных молекул первоначальный набор атомных составляющих пришлось дополнить введением структурных постоянных, чтобы учесть отклонения от предполагавшейся первоначально простой аддитивности. В табл. 1 приведены атомные составляющие и структурные поправки, взятые из работы Паскаля [322]. Как отметил Ингольд [204], постоянные Паскаля для Cl, Br и J более подходят для расчета диамагнитных восприимчивостей галоидных производных ароматических соединений, чем алкильных соединений. По этой причине он предложил для галоидов другие значения атомных составляющих, пригодные для расчета χ_M алкильных соединений. Эти значения также приведены в табл. 1. Кроме того, в ней приведено несколько структурных постоянных для атомных групп, содержащих один или более атомов Cl или Br. Учет этих поправок значительно уменьшает число ошибок, возникающих при пользовании постоянными табл. 1 для расчета молярных диамагнитных восприимчивостей галоидных алкилов. Паскаль [322] приводит также структурные поправки для третичных и четвертичных атомов углерода в α -, β -, γ -, δ - и ϵ -положениях относительно карбонильной группы. Постоянные Паскаля подробно рассматриваются в работе Бхатнагара и Матхура [46] и в нескольких обзорах Пако [311—313]*.

б. Диамагнитная анизотропия. Диамагнитная анизотропия молекул первоначально была обнаружена в опытах по двойному лучепреломлению в магнитном поле (эффект Коттона — Муттона [106]). Постоянная Коттона — Муттона связана [230] с анизотропией электрической и магнитной восприимчивостей и может быть использована для определения одной из них, если известна другая. Для молекул, обладающих аксиальной симметрией, положительное значение постоянной Коттона — Муттона указывает на то, что направление максимума диамагнитной восприимчивости совпадает с направлением минимума оптической поляризуемости [40].

Исходя из того, что для ароматических соединений постоянная Коттона — Муттона принимает большие положительные значения, Раман и Кришнан [362] пришли к выводу, что эти соединения обладают резко выраженной магнитной анизотропией.

* Недавно появились работы Я. Г. Дорфмана [475], в которых критически пересмотрена система постоянных Паскаля и предложен новый принцип нахождения диамагнитных восприимчивостей молекул. — *Прим. ред.*

Таблица 1

ПОСТОЯННЫЕ ПАСКАЛЯ [322] ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ($\times 10^6$)

H	-2,93	F	-6,4	Алифатические соединения	Cl	-17,2	Ароматические соединения
C	-6,00	Cl	-19,9		Br	-26,5	
N (открытая цепь)	-5,55	Br	-30,4		J	-40,5	
N (кольцо)	-4,61	J	-44,6				
N (моноамид)	-1,54	S	-15,2				
N (диамид, имид)	-2,11	Se	-23,5				
O (спирт, простой эфир)	-4,60	B	-7,3				
O (альдегид, кетон)	1,66	Si	-13,0				
O (карбоксильная группа) ^{a)}	-7,95	P	-10,0				
		As	-21,0				
Структурные постоянные для связей ($\times 10^6$)							
C=C	5,5	N=N	1,85				
C $\equiv$ C	0,8	C=N	8,15				
C=C—C=C	10,6	C $\equiv$ N	0,8				
Структурные постоянные для колец ($\times 10^6$)							
Циклопропан	3,4	Циклогексадиен	10,7	Бензол	-1,4		
Циклобутан	1,1	Пиперидин	3,6	Пиридин	0,5		
Циклопентан	0	Пиперазин	7,5	Триазин	-1,4		
Циклогексан	3,1	Пиразолин	8,3	Фуран	-2,5		
Циклогексен	7,2	Глиоксалин	7,8	Пиррол	-3,5		
Структурные постоянные для некоторых атомных групп, содержащих атомы галогенов ($\times 10^6$)							
—CH ₂ Cl	-0,3	—CH ₂ Br	-1,5				
—CHCl ₂	-0,6	—CHBr ₂	-0,5				
—CCl ₃	2,5	—CBr ₃	10,6				

^{a)} Для кислородных атомов карбоксильной группы в кислотах и сложных эфирах.

Этот вывод подтверждается результатами многочисленных исследований кристаллов [223—225, 256—258, 411]. Для насыщенных углеводородов и спиртов постоянные Коттона — Мутона имеют малые отрицательные значения и, согласно расчетам Рамандаха [363], главные диамагнитные восприимчивости для каждого из этих веществ различаются между собой приблизительно на 10—20%. В дальнейшем мы убедимся, что анизотропия восприимчивости такого порядка может оказать некоторую помощь в интерпретации химических сдвигов протонных сигналов в некоторых молекулах, обладающих магнитной анизотропией.

Большие значения диамагнитной анизотропии ароматических молекул связаны с межатомными электронными кольцевыми токами, которые индуцируются внешним магнитным полем. Согласно полуклассической теории Полинга [325], подвижные π -электроны бензола в значительной степени ведут себя подобно заряженным частицам, способным двигаться по кольцевой орбите. Внешнее магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости такой орбиты, вызывает круговое движение этих электронов, которое обуславливает дополнительный вклад в диамагнитную восприимчивость. Если предположить, что эти электроны движутся по кольцу радиуса a совершенно свободно, то их угловая частота, так же как и в атомах, будет совпадать с ларморовой частотой $\frac{eH}{2mc}$. Расчет, основанный на этой модели [325], дает для дополнительной молярной восприимчивости в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, значение $-50 \cdot 10^{-6}$, в то время как экспериментальное значение равно $-54 \cdot 10^{-6}$. Эту модель можно распространить и на полициклические ароматические соединения [325] и в основном она была подтверждена квантово-механическими расчетами [254, 255, 279, 266].

2-5. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ

Если направление индуцированного магнитного момента совпадает с направлением внешнего магнитного поля, то говорят, что атом или молекула обладают парамагнитной восприимчивостью. В противоположность этому, вещества диамагнитны, если для них индуцированный магнитный момент и внешнее магнитное поле направлены в противоположные стороны. Парамагнитными свойствами обладают атомы и молекулы, имеющие один или более электронов с неспаренными спинами. Если молекула содержит неспаренный электрон, то она приобретает постоянный магнитный момент.

Молярная парамагнитная восприимчивость веществ, содержащих молекулы с постоянным магнитным моментом, зависит от температуры и определяется формулой Ланжевена [231, 229]:

$$\chi_M = \frac{N\mu^2}{3kT}. \quad (2-17)$$

Зависящий от температуры парамагнетизм, связанный с постоянными магнитными моментами молекул, отличается от парамагнетизма, возникающего вследствие наложения волновых функций основного и возбужденных состояний, который не зависит от температуры и значительно меньше по величине (2-14).

В формулу (2-17) следует подставить эффективный магнитный момент, который, согласно квантовой механике [445, 476], равен

$$\mu_{\text{эфф}} = 2\beta \sqrt{S(S+1)}, \quad (2-18)$$

где S — результирующее спиновое число, равное половине числа неспаренных электронов, β — магнетон Бора $eh/2mc$.

Подставляя выражение (2-18) в уравнение (2-17), получаем

$$\chi_M = \frac{4N\beta^2 S(S+1)}{3kT} = \frac{0,496S(S+1)}{T}. \quad (2-19)$$

В качестве примера рассмотрим молекулу кислорода в основном состоянии $^3\Sigma$, в котором $S = 1$. Согласно (2-19), молярная парамагнитная восприимчивость молекулы кислорода при 20° равна $3390 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, парамагнитные восприимчивости, грубо говоря, в сто раз больше, чем диамагнитные восприимчивости. Поэтому и не удивительно, что незначительное количество воздуха, растворенного в жидкостях, может заметно исказить результат измерения диамагнитной восприимчивости (раздел 2-4). Кислород воздуха, растворенный в исследуемом при помощи ЯМР образце, может влиять на положение сигнала в магнитном поле. Кроме того, присутствие парамагнитных ионов в образце создает локальные магнитные поля, которые изменяют времена жизни состояний ядерного спина и вследствие этого изменяют ширину ЯМР сигналов (раздел 9-2).

ГЛАВА 3

ТЕОРИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

3-1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Как было показано в вводной главе, под действием однородного постоянного магнитного поля H_0 уровни энергии, соответствующие двум состояниям с различными значениями проекции спина ядра (для ядер со спином $1/2$), расщепляются на величину $2\mu H_0$, где μ — максимальное значение проекции магнитного момента ядра на направление магнитного поля. Допустим, что мы имеем ансамбль таких ядер, находящихся в состоянии теплового равновесия при температуре T . Тогда нижнее из указанных состояний будет заполнено в большей степени. Действительно, отношение соответствующих чисел заполнения определяется множителем Больцмана $\exp(2\mu H_0/kT)$. Если ядра находятся в магнитном поле с напряженностью около $10\,000$ гс при обычной температуре, то величина $2\mu H_0/kT$ будет меньше, чем 10^{-5} . Поэтому вероятности нахождения данного ядра на верхнем или нижнем уровне с достаточной степенью точности будут равны соответственно

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu H_0}{kT}\right) \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu H_0}{kT}\right). \quad (3-1)$$

Ядра со спином $I = 1/2, 1, 3/2, \dots$, находящиеся в магнитном поле H_0 , имеют возможность занимать один из $(2I + 1)$ эквидистантных уровней, интервал между которыми равен $\mu H_0/IkT$. Вероятность нахождения данного ядра на каком-либо уровне равна

$$\frac{1}{2I + 1} \left(1 - \frac{m\mu H_0}{IkT}\right), \quad (3-2)$$

где m принимает значения $I, I-1, \dots, -I+1, -I$.

Вследствие такого неравномерного распределения ядер по энергетическим уровням в магнитном поле возникает результирующий макроскопический магнитный момент единицы объема, направление которого совпадает с направлением внешнего магнитного поля H_0 . Это обуславливает наличие зависящей от температуры парамагнитной восприимчивости, вполне аналогичной парамагнитной восприимчивости, связанной с неспаренными

электронными спинами в молекуле (раздел 2-5). Для ядер со спином $1/2$ среднее значение проекции ядерного магнитного момента на направление внешнего магнитного поля, усредненное с соответствующим весом, равно

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu H_0}{kT} \right) \mu - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu H_0}{kT} \right) \mu = \frac{\mu^2 H_0}{kT}. \quad (3-3)$$

Если в единице объема вещества содержится N таких ядер, то соответствующая объемная магнитная восприимчивость определяется формулой:

$$\chi_0 = \frac{N \bar{\mu}}{H_0} = \frac{N \mu^2}{kT}. \quad (3-4)$$

Например, для протонов воды при комнатной температуре она равна приблизительно $3 \cdot 10^{-10}$, так что ее вклад в плотную магнитную восприимчивость обычно пренебрежимо мал по сравнению с вкладом электронной диамагнитной восприимчивости, величина которой порядка 10^{-6} . При низких температурах, однако, главную роль будет играть ядерная восприимчивость, что и было экспериментально обнаружено для твердого водорода [233].

Для ядер со спином I аналогичный расчет, основанный на формуле (3-2), приводит к соотношению:

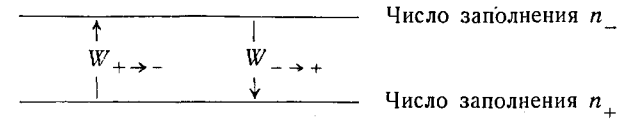
$$\chi_0 = \frac{N}{H_0} \sum_{m=-I}^I \frac{1}{2I+1} \left(1 - \frac{m \mu H_0}{I k T} \right) \frac{m \mu}{I} = \frac{(I+1) N \mu^2}{3 I k T}. \quad (3-5)$$

3-2. ВРЕМЯ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Помимо равновесного распределения ядерных спинов в магнитном поле, следует рассмотреть скорость установления этого распределения. Из дальнейшего изложения будет ясно, что этот процесс играет существенную роль для установления природы ядерного магнитного резонанса. Рассмотрим, например, систему ядер со спином $1/2$. В отсутствие магнитного поля числа заполнения двух состояний ядерного спина одинаковы. Если теперь поместить систему в постоянное магнитное поле H_0 , то возникает вопрос, сколько потребуется времени для того, чтобы числа заполнения двух состояний достигли своих новых равновесных значений, определяемых формулой (3-1). Пусть n_- и n_+ — числа ядер в единице объема в энергетически более высоком и более низком состояниях соответственно. Попытаемся найти зависимость от времени разности этих двух величин (или избытка ядер на единицу объема):

$$n = n_+ - n_-. \quad (3-6)$$

Допустим, что $W_{- \rightarrow +}$ и $W_{+ \rightarrow -}$ — вероятности переходов в единицу времени данного ядра на верхний и нижний уровни соответственно, вызванных взаимодействиями с другими степенями свободы молекулы.



Значения этих двух вероятностей несколько различаются, так как в состоянии теплового равновесия должны быть равны количества переходов вверх и вниз в единицу времени, т. е.

$$n_+ W_{+ \rightarrow -} = n_- W_{- \rightarrow +}. \quad (3-7)$$

Подставляя сюда равновесные значения n_+ и n_- из формулы (3-1), находим:

$$\frac{W_{- \rightarrow +}}{W_{+ \rightarrow -}} = 1 + \frac{2 \mu H_0}{kT}. \quad (3-8)$$

Так как переход вверх уменьшает число n на две единицы, а переход вниз увеличивает его на две единицы, получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = 2n_- W_{- \rightarrow +} - 2n_+ W_{+ \rightarrow -}. \quad (3-9)$$

Если ввести величину W , среднюю между $W_{- \rightarrow +}$ и $W_{+ \rightarrow -}$, то уравнение (3-9) преобразуется к виду:

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_{\text{равн}}), \quad (3-10)$$

где

$$n_{\text{равн}} = \frac{\mu H_0}{kT} (n_+ + n_-) \quad (3-11)$$

есть равновесное значение избыточного числа ядер n . Таким образом, скорость установления равновесия пропорциональна отклонению от равновесия.

Обычно вводят время T_1 , определяемое формулой

$$T_1 = \frac{1}{2W}. \quad (3-12)$$

Тогда решение уравнения (3-10) можно записать в виде:

$$n - n_{\text{равн}} = (n - n_{\text{равн}})_0 \cdot \exp(-t/T_1). \quad (3-13)$$

Таким образом, разность между избыточным числом ядер n в произвольный момент времени и его значением в состоянии теплового равновесия уменьшается в e раз за время T_1 . Это время характеризует скорость, с которой система ядерных спинов приходит в тепловое равновесие с другими степенями свободы данного образца. Величину T_1 обычно называют *временем спин-решеточной релаксации*.

Время спин-решеточной релаксации существенно зависит от окружающей среды и типа ядра. Передача магнитной энергии от протонов и других ядер со спином $1/2$ к другим степеням свободы может происходить только одним путем — посредством флуктуаций локальных магнитных полей. Ядра с более высокими значениями спина имеют, однако, электрические квадрупольные моменты, которые могут взаимодействовать с флуктуирующими электрическими полями. Поэтому значения T_1 для таких ядер меньше. Для жидкостей значения времен спин-решеточной релаксации обычно лежат в пределах $10^{-2} — 10^2$ сек, хотя в присутствии парамагнитных ионов они могут снижаться до 10^{-4} сек. В твердых телах эти времена обычно больше и в исключительных случаях могут равняться нескольким суткам. Механизм спин-решеточной релаксации в жидкостях и его теоретическая интерпретация будут рассмотрены более подробно в гл. 9.

а. Спиновая температура. При рассмотрении распределения ядерных спинов по возможным энергетическим состояниям иногда пользуются понятием *спиновой температуры*. Для ядер со спином $1/2$ спиновая температура T_s может быть определена соотношением:

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp(2\mu H_0/kT_s) \approx 1 + \frac{2\mu H_0}{kT_s}. \quad (3-14)$$

Таким образом, T_s равно T в состоянии теплового равновесия. Если избыточное число ядер ($n_+ - n_-$) меньше своего равновесного значения, то можно сказать, что спиновая температура больше температуры решетки. Процесс спин-решеточной релаксации соответствует, следовательно, стремлению двух взаимодействующих термодинамических систем иметь одинаковую температуру. Следует подчеркнуть, однако, что для ядер со спином больше $1/2$ понятие спиновой температуры может быть определено менее точно. В этом случае существует больше двух состояний, и величина T_s может быть однозначно определена, если отношения чисел заполнения этих состояний связаны определенным образом. Иногда систему ядер удается намагнитить так, что верхние уровни оказываются более заполненными, чем ниж-

ние. В этом случае можно сказать, что система находится при отрицательной спиновой температуре. Перселл и Паунд [357] получили такое состояние для монокристалла фтористого лития. Абрагам и Проктор [1] тщательно рассмотрели понятие спиновой температуры и показали, каким образом его можно распространить на случай слабых полей.

3-3. МАГНИТНОЕ РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

а. Классическое рассмотрение. До сих пор главное внимание уделялось квантово-механическому рассмотрению энергетических уровней стационарных состояний ядра в постоянном магнитном поле H_0 . Некоторые дополнительные сведения о природе магнитного резонансного поглощения можно, однако, получить путем изучения классического движения магнитного диполя в магнитном поле.

Так как магнитный момент μ и механический момент p ядра связаны формулой

$$\mu = \gamma p, \quad (3-15)$$

где γ — гиромагнитное отношение, классическое уравнение движения магнитного момента μ можно записать в векторной форме следующим образом:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma(\mu \times H), \quad (3-16)$$

где H — напряженность внешнего магнитного поля. Если в отсутствие магнитного поля вращать вектор μ с угловой скоростью ω , то выражение для $\frac{d\mu}{dt}$ будет иметь вид:

$$\frac{d\mu}{dt} = \omega \times \mu. \quad (3-17)$$

Из сравнения двух последних соотношений следует, что действие магнитного поля H в точности эквивалентно вращению магнитного момента с угловой скоростью

$$\omega = -\gamma H. \quad (3-18)$$

Таким образом, в постоянном магнитном поле $H = H_0$ вектор магнитного момента будет прецессировать вокруг направления вектора H_0 с постоянной угловой скоростью $-\gamma H_0$ (рис. 6), независимо от направления вектора μ . Угловую скорость такой прецессии обычно называют ларморовой частотой.

Если перейти к системе координат, вращающейся равномерно с угловой скоростью $-\gamma\mathbf{H}_0$, то при отсутствии других магнитных полей вектор магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ в этой системе координат будет оставаться неизменным по величине и направлению. Другими словами, во вращающейся системе координат постоянное магнитное поле как будто отсутствует. Допустим теперь, что кроме поля $\mathbf{H}_0$ введено другое, более слабое поле $\mathbf{H}_1$, постоянное по величине и равномерно вращающееся в плоскости, перпендикулярной направлению $\mathbf{H}_0$ (рис. 6). Если скорость вращения поля $\mathbf{H}_1$ не равна частоте ларморовой прецессии, то это поле будет вращаться и в упомянутой выше вращающейся системе координат. Наличие поля приводит к появлению момента сил $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_1$, который стремится повернуть ядерный магнитный момент в плоскость, перпендикулярную $\mathbf{H}_0$. Если направление $\mathbf{H}_1$ во вращающейся системе координат меняется, то направление соответствующего момента сил будет быстро меняться, и единственным результатом будут слабые периодические возмущения прецессии магнитного момента. Если, однако, поле $\mathbf{H}_1$ само вращается с ларморовой частотой, то во вращающейся системе координат оно будет вести себя подобно постоянному полю. Поэтому направление момента сил будет оставаться

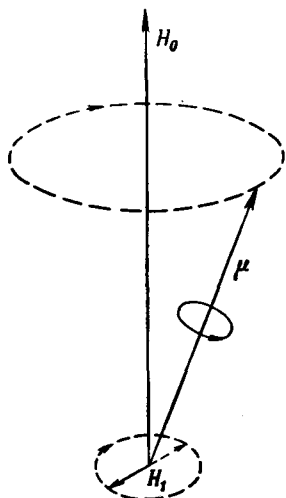


Рис. 6. Прецессия магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ в магнитном поле $\mathbf{H}_0$.

неизменным, что вызовет сильные колебания направления магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$, т. е. большие изменения угла между $\boldsymbol{\mu}$ и $\mathbf{H}_0$. При изменении угловой скорости вращения поля $\mathbf{H}_1$ колебания с наибольшей амплитудой возникнут при совпадении этой скорости с ларморовой частотой. В этом случае говорят о явлении резонанса.

Аналогичное явление резонанса наблюдается, когда направление поля $\mathbf{H}_1$ фиксировано, а величина его меняется по синусоидальному закону с частотой, близкой к частоте ларморовой прецессии. Это происходит потому, что такое поле можно представить в виде суперпозиции двух равных полей, вращающихся с равными угловыми скоростями в противоположных направлениях (при соответствующем выборе фаз). При этом поле, вращающееся в направлении, противоположном направлению ларморовой прецессии, оказывает очень малое влияние на резонанс.

б. Квантово-механическое рассмотрение. Возвращаясь вновь к квантово-механическому описанию ядерного магнитного резонанса, рассмотрим ядро со спином I , помещенное в магнитное поле H_0 , направленное вдоль оси z . Тогда волновые функции стационарных состояний различаются значениями m проекции спина на ось z . Если, кроме того, ввести осциллирующее магнитное поле, направленное вдоль оси x^* , с амплитудой $2H_1$ и частотой ν , то в гамильтониане появится соответствующий дополнительный член

$$\mathcal{H}' = 2\mu_x H_1 \cos 2\pi\nu t. \quad (3-1)$$

Пользуясь связью между ядерным магнитным моментом μ и спином I ядра, это выражение можно записать в виде:

$$\mathcal{H}' = 2\gamma\hbar H_1 I_x \cos 2\pi\nu t. \quad (3-20)$$

Согласно обычной теории квантовых переходов [328, 476], этот дополнительный член в гамильтониане может вызвать переход между двумя состояниями со значениями проекции спина m и m' , соответствующий поглощению или испусканию кванта электромагнитной энергии. Вероятность такого перехода равна

$$P_{mm'} = \gamma^2 H_1^2 |(m' | I_x | m)|^2 \delta(\nu_{mm'} - \nu), \quad (3-21)$$

где δ — функция Дирака, $(m' | I_x | m)$ — матричный элемент проекции спина I_x между состояниями m и m' , а $\nu_{mm'}$ — частота, соответствующая разности энергий этих двух состояний, т. е.:

$$h\nu_{mm'} = \frac{|m - m'| \mu H_0}{I}. \quad (3-22)$$

Хорошо известно [328, 476], что матричный элемент $(m' | I_x | m)$ не равен нулю только, если $m' = m \pm 1$. Отсюда немедленно следует правило отбора: возможны только те переходы, в которых квантовое число m изменяется на ± 1 . (Для ядер со спином $1/2$ это правило, конечно, не накладывает никаких ограничений, ибо у них m принимает значения только $\pm 1/2$).

Кроме того, следует отметить, что, согласно уравнению (3-21), поглощение возможно только в том случае, когда частота ν точно совпадает с частотой $\nu_{m'm}$. Другими словами, из формулы (3-21) следует, что линии поглощения и испускания должны быть бесконечно тонкими. Как будет показано ниже, в действительности линии уширяются вследствие различных причин. Поэтому введем функцию формы линии $g(\nu)$, которая пропорцио-

* Это поле может быть представлено в виде суперпозиции двух магнитных полей с амплитудой H_1 , вращающихся во взаимно противоположных направлениях вокруг оси z .

нальна интенсивности поглощения излучения с частотой ν и нормирована условием:

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1. \quad (3-23)$$

Хотя в рамках простой теории применительно к отдельному ядру не удастся строго учесть причины уширения линий, тем не менее при помощи функции формы линии $g(\nu)$ уравнение (3-21) можно полуэмпирически изменить следующим образом:

$$P_{mm'} = \gamma^2 H_1^2 |(m' | I_x | m)|^2 g(\nu). \quad (3-24)$$

Для ядер со спином $1/2$ вероятность перехода имеет только одно значение

$$P = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(\nu). \quad (3-25)$$

Эквивалентность классического и квантово-механического подходов, приводящих к резонансу при одном и том же значении резонансной частоты, не вполне очевидна. Швингер [407] и Раби [360] при помощи временного уравнения Шредингера разработали полную квантово-механическую теорию движения магнитного момента в переменном магнитном поле. Раби решил это уравнение для случая ядра со спином $I = 1/2$, помещенного в постоянное магнитное поле H_0 и магнитное поле H_1 , которое вращается в плоскости, перпендикулярной H_0 , с угловой скоростью ω . Это решение упрощается в том случае, если угол θ между результирующим полем и H_0 ($\tan \theta = H_1/H_0$) достаточно мал. Если ядро в момент $t = 0$ находится в состоянии $m = 1/2$, то вероятность того, что в некоторый последующий момент t оно окажется в состоянии $m = -1/2$ равна:

$$\frac{\theta^2}{(1 - \omega_0/\omega)^2 + (\omega_0/\omega)^2 \theta^2} \sin^2 \left\{ \frac{\omega t}{2} \left[\left(1 - \frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 + \frac{\omega_0}{\omega} \theta^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (3-26)$$

где ω_0 — ларморова частота. Из этой формулы следует, что при приближении ω к ω_0 возникает явление резонанса. Если $\omega = \omega_0$, то выражение (3-26) периодически принимает значения между 0 и 1. Если же ω сильно отличается от ω_0 , то это выражение никогда не принимает больших значений.

в. Уширение линий. Как уже упоминалось выше, поглощение излучения происходит не при точно определенной частоте, а в пределах некоторого интервала частот, так что в действительности приходится иметь дело с уширенными линиями. Уширение

линий связано с множеством причин, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

Естественная ширина, связанная со спонтанным излучением. Естественная ширина линии, которая соответствует какому-либо переходу, определяется тем, что время жизни энергетически более высокого состояния имеет конечную величину в связи с возможностью спонтанного излучения. Согласно исследованиям Бломбергера, Перселла и Паунда [59], это вносит пренебрежимо малый вклад в общую ширину линии.

Ширина, обусловленная спин-решеточной релаксацией. Более важной причиной уширения линий является то, что времена жизни обоих состояний конечны в связи с возможностью переходов между ними, индуцированных другими степенями свободы молекулы. Этим процессом спин-решеточной релаксации, рассмотренным в разделе 3-2, никогда нельзя пренебрегать. Порядок величины уширения, вызванного этим процессом, можно оценить, исходя из соотношения неопределенности

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar. \quad (3-27)$$

Так как $\Delta E = h\Delta\nu$, то из уравнения (3-27) следует, что неопределенность в частоте поглощения равна $\frac{1}{2\pi} \Delta t$. Таким образом, ширина линии в единицах частоты, обусловленная спин-решеточной релаксацией, приблизительно равна $1/T_1$.

Различные механизмы, вызывающие спин-решеточную релаксацию, будут рассмотрены в гл. 9. Наиболее важным универсальным механизмом является прямое взаимодействие соседних магнитных диполей, изменяющееся в зависимости от движения одного ядра относительно другого. Этим путем система спинов может передавать энергию вращательным и поступательным степеням свободы.

Дополнительное магнитное дипольное уширение. При определенных условиях взаимодействие магнитных диполей может привести к гораздо большему уширению, чем то, которое связано со спин-решеточной релаксацией. Это происходит в тех случаях, когда ядра долгое время не изменяют своего положения одно относительно другого, как, например, в твердых телах и в очень вязких жидкостях. В этих условиях ядра оказываются во множестве локальных магнитных полей, вызванных соседними диполями. Например, магнитное поле протона на расстоянии $1 \text{ \AA}$ по порядку величины равно 10 гс . Возникающий по этой причине вклад в ширину линии имеет порядок 10^5 гц , что существенно больше, чем обычные значения $1/T_1$.

В этом случае удобно пользоваться другим характеристическим временем T_2 , меньшим, чем T_1 . Его можно определить

через максимальное значение функции формы линии $g(\nu)$ согласно уравнению:

$$T_2 = \frac{1}{2} [g(\nu)]_{\max}. \quad (3-28)$$

Множитель $1/2$ введен здесь для того, чтобы данное определение соответствовало определению T_2 , которое будет дано в разделе 3-5. Так как главной причиной уширения линий во многих твердых телах является взаимодействие между ядерными магнитными моментами, то T_2 иногда называют временем спин-спин-релаксации. Следует иметь в виду, однако, что для достаточно сложных функций $g(\nu)$ определение (3-28) довольно произвольно.

В жидкостях и газах молекулы вращаются весьма быстро. Поэтому магнитные поля ядер эффективно усредняются, так что остается только уширение линий за счет спин-решеточной релаксации. В этих случаях T_1 и T_2 становятся приблизительно равными.

Влияние электрического квадрупольного момента. Для ядер со спином $I > 1/2$ может быть еще одна причина уширения линий. Как упоминалось в разделе (1-1), эти ядра имеют электрические квадрупольные моменты, которые взаимодействуют с окружающим электрическим полем. Это взаимодействие представляет собой еще один механизм спин-решеточной релаксации, который тоже ведет к уменьшению T_1 . Этот процесс подробно обсуждается в гл. 9. В твердых телах неоднородное распределение градиентов электрического поля также может привести к дополнительному уширению (к уменьшению значения T_2).

Уширение, обусловленное неоднородностью магнитного поля. Еще одной причиной уширения служит нарушение однородности постоянного магнитного поля H_0 в объеме образца. Ограниченные экспериментальные возможности приводят к тому, что наблюдаемые линии спектра дополнительно уширены, так как в действительности каждая из них представляет собой суперпозицию линий от молекул, находящихся в различных частях образца.

3-4. НАСЫЩЕНИЕ

Как было показано выше, для ядер со спином $1/2$ в присутствии постоянного магнитного поля, направленного вдоль оси z , и магнитного поля, направленного вдоль оси x и осциллирующего с амплитудой $2H_1$ и частотой ν , вероятность индуцированного перехода между двумя уровнями в единицу времени равна

$$P = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(\nu). \quad (3-29)$$

Если ядро первоначально находится на более низком энергетическом уровне, то это выражение представляет собой вероятность поглощения. Если же вначале ядро находится на более высоком уровне, то уравнение (3-29) соответствует вероятности вынужденного испускания. Уже упоминалось, что влиянием спонтанного испускания можно пренебречь. Поэтому полное поглощение энергии осциллирующего магнитного поля пропорционально произведению P на разность чисел заполнения:

$$P(n_+ - n_-) = Pn. \quad (3-30)$$

Это поглощение может быть измерено различными методами, которые будут рассмотрены подробно в следующей главе.

Такое поглощение энергии стремится уменьшить разность чисел заполнения n и, следовательно, уменьшить вероятность дальнейшего поглощения. Эта тенденция усиливается по мере роста амплитуды осциллирующего поля. Указанный эффект называют *насыщением*. Границы насыщения определяются тем, что процесс спин-решеточной релаксации стремится возратить разность чисел заполнения к ее равновесному значению.

Чтобы получить количественное выражение для величины насыщения, напомним, что в отсутствие осциллирующего поля скорость изменения n определяется уравнением спин-решеточной релаксации (3-10). Чтобы учесть влияние осциллирующего поля, в правую часть этого уравнения следует добавить член $-2nP$, ибо каждый переход, индуцированный полем, уменьшает n на 2. Таким образом,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_{\text{равн}}}{T_1} - 2nP, \quad (3-31)$$

что можно записать в виде

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1 + 2PT_1}{T_1} \left(n - \frac{n_{\text{равн}}}{1 + 2PT_1} \right). \quad (3-32)$$

Согласно уравнению (3-32), n стремится к новому равновесному значению

$$\frac{n_{\text{равн}}}{1 + 1/2 \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\nu)} \quad (3-33)$$

со скоростью $\frac{dn}{dt}$, для которой характеристическое время равно

$$\frac{T_1}{1 + 1/2 \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\nu)}. \quad (3-34)$$

Если H_1 достаточно велико, то согласно выражению (3-33), значение n может быть много меньше равновесного, и соответствующее поглощение энергии будет уменьшаться. Наибольшая

степень насыщения достигается при максимальном значении $g(\nu)$, когда поглощение пропорционально

$$(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1}. \quad (3-35)$$

Эту величину часто называют *фактором насыщения*. Если воспользоваться обычными для жидкостей значениями $T_1 = T_2 = 1 \text{ сек}$, $\gamma = 10^4 \text{ сек}^{-1} \text{ гс}^{-1}$, то выражение (3-35) примет вид $(1 + 10^8 H_1^2)^{-1}$, из которого следует, что насыщение уже ощутимо при $H_1 = 10^{-4} \text{ гс}$.

Кроме уменьшения полной величины поглощения насыщение искажает форму сигнала. Действительно, согласно выражению (3-34), поглощение уменьшается с возрастанием $g(\nu)$. Это уменьшение будет наибольшим при максимальном значении $g(\nu)$, вследствие чего будет наблюдаться явное увеличение полуширины линии — так называемое уширение вследствие насыщения. Если спектр состоит из нескольких линий, то, поскольку каждая линия может иметь свое время релаксации, они будут неодинаково насыщаться. Это явление было впервые продемонстрировано для протонного спектра 2-бром-5-хлортиофена Андерсоном [11] (рис. 20, стр. 82). Сказанное приводит к заключению, что эффекта насыщения по мере возможности следует избегать и с этой целью работать с достаточно малыми высокочастотными полями.

Еще одна экспериментальная особенность, характерная для условий насыщения, заключается в появлении многоквантовых переходов. Эти переходы, запрещенные правилами отбора в первом порядке теории возмущений, могут встречаться в высших порядках, сопровождаясь поглощением двух и более квантов. Этот эффект был также установлен Андерсоном [11]. Интересный пример такого явления приведен в работе Каплана и Мейбума [213], которые наблюдали для этилового спирта в условиях насыщения сигнал, расположенный по середине между сигналами метильной и метиленовой групп. При этом переходе поглощаются два кванта, и одновременно переворачиваются спины протонов метильной и метиленовой групп. Явление многоквантовых переходов все еще недостаточно широко применяется для интерпретации спектров. На основе феноменологической теории Блоха [52], Каплан и Мейбум [213] разработали простейшую теорию этого явления.

3-5. ТЕОРИЯ БЛОХА

В своей первоначальной теории поведения ядерных магнитных моментов в переменных магнитных полях Блох [49] исходил из системы макроскопических (феноменологических) уравнений,

описывающих изменение компонент ядерного магнитного момента единицы объема. Хотя эти уравнения вначале и были введены Блохом как постулаты, в дальнейшем было установлено, что их решения отражают многие важные закономерности ядерного магнитного резонанса. Кроме того, как будет показано в разделах 3-6 и 3-7, эти уравнения обладают еще тем преимуществом, что они пригодны для изучения различных явлений, зависящих от времени, и неустановившихся процессов. Подробное обсуждение условий, при которых эти уравнения строго применимы, читатель может найти в работах Вангснесса и Блоха [454] и Блоха [52].

Обозначим через

$$\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z) \quad (3-36)$$

резльтирующий ядерный магнитный момент ансамбля одинаковых ядер с гиромангнитным отношением γ , отнесенный к единице объема. Ранее уже приводилось уравнение движения единичного магнитного момента в магнитном поле $\mathbf{H}$ [уравнение (3-16)]. Предположим, что это уравнение справедливо для всех ядер. Тогда макроскопический момент $\mathbf{M}$ тоже должен удовлетворять аналогичному уравнению:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}). \quad (3-37)$$

Рассмотрим сначала ансамбль ядер со спином $1/2$ в постоянном магнитном поле $\mathbf{H}_0$, направленном вдоль оси z . В этом случае проекция вектора $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$ на ось z равна нулю, и уравнения для компонент M_x , M_y , M_z принимают вид

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y, \quad (3-38)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x, \quad (3-39)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0, \quad (3-40)$$

где $\omega_0 = \gamma H_0$ — частота ларморовой прецессии. Из этих уравнений следует, что момент $\mathbf{M}$ прецессирует вокруг оси z с ларморовой частотой.

Однако в написанных выше уравнениях не учтены релаксационные эффекты, которые были обсуждены в предыдущих разделах. Поэтому в эти уравнения следует добавить соответствующие релаксационные члены. Было показано, что если ансамбль ядер не находится в состоянии теплового равновесия с решеткой, то M_z не остается постоянной величиной, а приближается

к своему равновесному значению M_0 . Если имеется N ядер в единице объема, каждое со спином $1/2$, то

$$M_0 = \frac{N\mu^2 H_0}{kT} = \chi_0 H_0. \quad (3-41)$$

Скорость изменения $\frac{dM_z}{dt}$ подчиняется уравнению спин-решеточной релаксации

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (3-42)$$

Можно также ожидать, что подобное уравнение справедливо и для ядер со спином $I > 1/2$, причем M_0 тогда должно определяться уравнениями (3-5) и (3-41).

Уравнения для компонент M_x и M_y тоже должны быть изменены. В соответствии с решениями уравнений (3-38) и (3-39), каждая компонента момента, перпендикулярная H_0 , вращается вокруг оси z с частотой ларморовой прецессии. Однако вследствие флуктуаций и релаксационных эффектов различные ядра начинают вращаться с различными фазами, в связи с чем компоненты M_x и M_y стремятся к нулю. Блох предположил, что это явление можно учесть, добавив в правую часть уравнений (3-38) и (3-39) члены, имеющие вид члена спин-решеточной релаксации, но с другим характеристическим временем T_2 . При введении этих членов уравнения для M_x и M_y принимают вид

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}, \quad (3-43)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}. \quad (3-44)$$

Определенное таким образом время T_2 называют *поперечным временем релаксации*. Ниже будет обсуждена связь между двумя определениями времени T_2 , данными здесь и в разделе 3-3. В свою очередь время спин-решеточной релаксации T_1 называют *продольным временем релаксации*.

С первого взгляда не совсем понятно, почему необходимо вводить различные времена релаксации в продольном и поперечном направлениях. Чтобы внести ясность в этот вопрос, рассмотрим образец, в котором относительное положение (но не направление) ядерных спинов зафиксировано или меняется незначительно, как, например, в твердых телах при низкой температуре. Время спин-решеточной релаксации T_1 в этом случае очень велико, и M_z в зависимости от времени меняется медленно. Однако, если принять во внимание влияние локальных полей, созданных соседними ядрами, то компоненты M_x и M_y

будут быстро стремиться к нулю. Если напряженность таких локальных полей принимает значения от 0 до δH , то ядра будут прецессировать с угловыми скоростями, изменяющимися в пределах от 0 до $\gamma(\delta H)$. В результате оказывается, что за время порядка $1/\gamma(\delta H)$ нарушаются фазовые соотношения между различными ядрами, и компоненты M_x и M_y за то же время $T_2 \approx 1/\gamma(\delta H)$ обращаются в нуль. Это рассуждение соответствует данному нами выше объяснению уширения линий, обусловленного локальными магнитными полями (раздел 3-3). Полная эквивалентность двух определений станет совершенно очевидной после обсуждения решения приведенных выше феноменологических уравнений.

Все эти рассуждения применимы только в том случае, когда флуктуации магнитного поля, связанные с колебаниями решетки или с движением молекул, происходят медленно. Рассмотрим теперь другой крайний случай, когда вращение молекул или диффузия происходят быстро, как в жидкостях. В этом случае локальные магнитные поля изменяются быстро, и приведенные выше рассуждения здесь не применимы. Действительно, если за время одного оборота магнитного диполя, прецессирующего с угловой частотой ω_0 , локальные магнитные поля изменяются много раз, то закон изменения M_x и M_y будет точно таким, каким он должен быть для непрецессирующей системы. Фактически он будет совпадать с механизмом спин-решеточной релаксации, который приводит к тому, что M_z стремится к своему равновесному значению. В этом случае T_1 и T_2 будут совпадать. Количественно эту ситуацию можно выразить, введя *время корреляции* τ_c , которое является характеристикой времени флуктуаций, совершающихся вблизи молекулы. Так, например, τ_c характеризует время, необходимое для одного поворота молекулы, или время, необходимое для диффузии в соседнее положение. Можно утверждать, что если флуктуации происходят настолько быстро, что

$$\omega_0 \tau_c \ll 1, \quad (3-45)$$

то закон изменения всех компонент M_x , M_y и M_z становится одинаковым и $T_1 = T_2$.

Для большинства жидкостей τ_c приблизительно совпадает с временем вращения молекулы, т. е. имеет порядок 10^{-10} сек. (Например, для полярных жидкостей в качестве τ_c можно принять дебаевское характеристическое время диэлектрической релаксации.) При тех значениях H_0 , которые применяются в ЯМР экспериментах, частота ω_0 имеет значение около 10^8 рад/сек и, следовательно, условие (3-45) обычно выполняется.

До сих пор рассматривались только ядра, помещенные в постоянное магнитное поле H_0 , направленное вдоль оси z . Для

получения уравнений Блоха необходимо дополнительно учесть компоненты величины $\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_1)$. Здесь $\mathbf{H}_1$ — поле, перпендикулярное $\mathbf{H}_0$, вращающееся с угловой скоростью ω (по часовой стрелке). Его компоненты равны

$$(H_1)_x = H_1 \cos \omega t, \quad (3-46)$$

$$(H_1)_y = -H_1 \sin \omega t. \quad (3-47)$$

Таким образом, окончательные уравнения имеют вид:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}, \quad (3-48)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2}, \quad (3-49)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (3-50)$$

а. Уравнения Блоха во вращающейся системе координат. Уравнения Блоха (3-48) — (3-50) принимают особенно простой вид, если вместо того чтобы рассматривать их в неподвижной системе координат, отнести эти уравнения к системе координат, вращающейся вместе с внешним высокочастотным полем $\mathbf{H}_1$ вокруг оси z с угловой скоростью $-\omega$.

Пусть u и v — компоненты $\mathbf{M}$, соответственно направленные вдоль и перпендикулярно $\mathbf{H}_1$. Эти величины изображены на рис. 7; u — компонента $\mathbf{M}$, изменяющаяся в фазе с высокочастотным полем $\mathbf{H}_1$, а v — компонента $\mathbf{M}$, сдвинутая по фазе на 90° относительно поля $\mathbf{H}_1$. Связь между компонентами $\mathbf{M}$ в различных системах координат имеет вид

$$M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t, \quad (3-51)$$

$$M_y = -u \sin \omega t - v \cos \omega t \quad (3-52)$$

или, наоборот,

$$u = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t, \quad (3-53)$$

$$v = -M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t. \quad (3-54)$$

Рис. 7. Поперечные компоненты магнитного момента в покоящейся системе координат (сплошные линии) и в системе координат, вращающейся с частотой высокочастотного поля $\mathbf{H}_1$ (пунктирные линии). Постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_0$ перпендикулярно плоскости рисунка и направлено к читателю.

Подставляя формулы (3-51) и (3-52) в уравнения Блоха, получим новую систему уравнений для компонент u , v и M_z во вра-

щающейся системе координат:

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\omega_0 - \omega)v = 0, \quad (3-55)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\omega_0 - \omega)u + \gamma H_1 M_z = 0, \quad (3-56)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma H_1 v = 0. \quad (3-57)$$

Полученные уравнения представляют собой систему связанных линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, которая легко решается.

б. Стационарное решение уравнений Блоха. Для обсуждения результатов ЯМР экспериментов необходимо знать стационарное решение уравнений Блоха, соответствующее тому, что компонента магнитного момента постоянна, а две другие компоненты вращаются с частотой высокочастотного поля $\mathbf{H}_1$. Это решение легко получить из уравнений (3-55) — (3-57), если считать все производные по времени равными нулю:

$$u = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (3-58)$$

$$v = -M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (3-59)$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (3-60)$$

Выражения для компонент момента, перпендикулярных направлению поля $\mathbf{H}_1$, можно написать и в неподвижной системе координат

$$M_x = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega) 2H_1 \cos \omega t + 2H_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (3-61)$$

$$M_y = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{2H_1 \cos \omega t - T_2 (\omega_0 - \omega) 2H_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (3-62)$$

Все эти решения применимы только для случая вращающегося магнитного поля $\mathbf{H}_1$. Если угловая частота ω сильно отличается от частоты ларморовой прецессии ω_0 , то, очевидно, компоненты магнитного момента, перпендикулярные постоянному магнитному полю, будут малы. Поэтому, если ω близка к ω_0 , то решения (3-60) — (3-62) применимы также и в случае линейно осциллирующего магнитного поля:

$$H_x = 2H_1 \cos \omega t, \quad (3-63)$$

$$H_y = 0. \quad (3-64)$$

В самом деле, это поле может быть разложено на равные по величине и вращающиеся в противоположных направлениях компоненты. Одна из них будет вращаться в направлении ларморовой прецессии, вследствие чего величина $(\omega - \omega_0)$ будет мала, а резонансные эффекты, согласно уравнениям (3-61) и (3-62), будут велики. Действие же другой компоненты, получаемое заменой $(\omega - \omega_0)$ на $(\omega + \omega_0)$, будет пренебрежимо мало, так как величина $(\omega + \omega_0)$ велика.

Действие линейного поля вида (3-63) иногда выражают через величины χ' и χ'' , часто называемые восприимчивостями Блоха. Поле $2H_1 \cos \omega t$ создает намагниченность двух видов: изменяющуюся в фазе с высокочастотным полем H_1 , равную $2\chi' H_1 \cos \omega t$, и сдвинутую по фазе на 90° , равную $2\chi'' H_1 \sin \omega t$. Так как $M_0 = \chi_0 H_0$, то

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (3-65)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (3-66)$$

Согласно уравнению (3-61), выражение для компоненты M_x , направленной вдоль линейно осциллирующего поля, содержит член, пропорциональный $\sin \omega t$. Этот член сдвинут по фазе на 90° относительно внешнего осциллирующего поля. Скорость поглощения энергии в единице объема, равная $-M_x dH_x/dt$, содержит член, пропорциональный $\cos \omega t \sin \omega t$, который при усреднении по времени дает нуль, и член, пропорциональный $\sin^2 \omega t$, который при усреднении дает $1/2$. Средняя скорость поглощения энергии в единице объема оказывается поэтому равной *

$$\frac{\omega \gamma H_1^2 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (3-67)$$

Эта величина, очевидно, имеет максимум, когда ω приближается к частоте ларморовой прецессии ω_0 . Как видно из выражения (3-67), средняя скорость поглощения энергии пропорциональна восприимчивости Блоха χ'' .

* В выражении (3-67) и аналогичных ему выражениях (3-69), (3-75), (3-76) и др. множитель ω в числителе приближенно можно заменить на ω_0 (см. ниже примечание автора). Легко показать, что эта замена не влияет на максимум соответствующих величин при условии $(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2) / \omega_0^2 T_2^2 \ll 1$, которое для жидкостей обычно выполняется. — Прим. ред.

Если амплитуда осциллирующего магнитного поля настолько мала, что

$$H_1 \ll \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}, \quad (3-68)$$

то скорость поглощения энергии становится равной

$$\frac{\omega \gamma H_1^2 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (3-69)$$

Формула (3-69) дает выражение для функции формы линии $g(\nu)$, введенной в разделе 3-3 *:

$$g(\nu) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu_0 - \nu)^2}. \quad (3-70)$$

Уравнение (3-70) представляет собой кривую Лоренца. Эта кривая изображена на рис. 8,а, на котором по оси ординат отло-

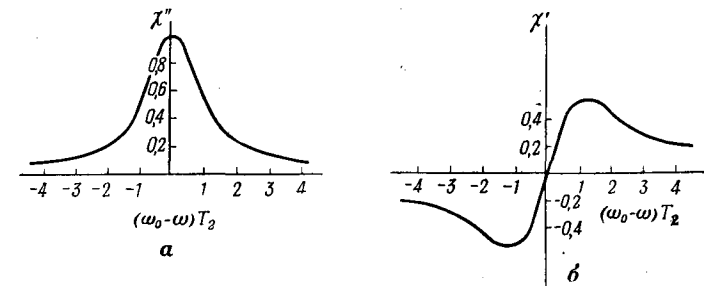


Рис. 8. Форма сигнала поглощения (а) и форма сигнала дисперсии (б), вытекающие из уравнений Блоха [49].

жена χ'' , пропорциональная $g(\nu)$. Максимальное значение функции $g(\nu)$ равно

$$[g(\nu)]_{\text{макс}} = 2T_2. \quad (3-71)$$

Это равенство совпадает с равенством (3-28), которое было введено ранее для определения T_2 . Практически не всегда возможно аппроксимировать форму линии при помощи кривой Лоренца. Это обстоятельство, конечно, накладывает определенные ограничения на применимость первоначальных феноменологических уравнений.

Если соответствующим образом настроить экспериментальную аппаратуру, то можно наблюдать и компоненту M_x , нахо-

* В числителе выражения (3-69) ω может быть принято равным ω_0 .

длежащую в фазе с внешним высокочастотным полем. При малых значениях H_1 это приводит к восприимчивости χ' , которая пропорциональна величине

$$\frac{\nu_0 - \nu}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu_0 - \nu)^2}. \quad (3-72)$$

Соответствующая кривая изображена на рис. 8, б. Два экстремальных значения этой функции соответствуют частотам $\nu = \nu_0 \mp \frac{1}{2\pi T_2}$.

Возвращаясь к выражению (3-67), можно отметить, что его знаменатель при резонансной частоте становится равным $1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ и в точности равен обратной величине фактора насыщения, полученного ранее при помощи квантово-механического рассмотрения.

в. Опыты по ядерной индукции и условие медленного прохождения через резонансный сигнал. Из общего решения уравнений Блоха (3-48)—(3-50) следует еще один результат, заключающийся в том, что в направлении y также индуцируется компонента осциллирующего магнитного момента, перпендикулярная как статическому полю H_0 , так и осциллирующему полю $2 H_1 \cos \omega t$. Эта компонента индуцирует в катушке с осью, направленной вдоль оси y , э. д. с., имеющую как компоненту в фазе с внешним полем, так и сдвинутую по фазе на 90° . Это явление было впервые обнаружено в опытах Блоха, Хансена и Паккарда [54] и было названо ядерной индукцией.

Чтобы получить более ясное представление о природе опытов по ядерной индукции, рассмотрим компоненты магнитного момента u и v во вращающейся системе координат. При заданных значениях ω и ω_0 эти величины определяются уравнениями (3-58) и (3-59). Обычно во время опыта изменяют напряженность поля H_0 , сохраняя частоту высокочастотного поля неизменной. Чтобы иметь возможность применять при расчетах стационарные решения уравнений Блоха, скорость изменения напряженности поля H_0 должна быть достаточно мала. Если эта скорость такова, что применимы уравнения (3-58) и (3-59), то говорят, что в опыте выполнены условия *медленного прохождения* через резонансный сигнал. При отсутствии насыщения (поле H_1 достаточно мало) компонента магнитного момента $\mathbf{M}$, перпендикулярная статическому полю (ее иногда называют компонентой $\mathbf{M}_{xy}$), во вращающейся системе координат описывает окружность, проходящую через начало координат (рис. 9). Если напряженность поля H_0 значительно меньше своего резонансного значения, то обе компоненты u и v исчезают, и $\mathbf{M}$ парал-

лельно полю H_0 . По мере приближения напряженности H_0 к ее резонансному значению конец вектора $\mathbf{M}_{xy}$ стремится к точке P , двигаясь по окружности, и затем возвращается обратно, замыкая ее. Когда напряженность поля H_0 проходит через резонансное значение указанным выше образом, в опытах по ядерной индукции можно наблюдать либо компоненту u , либо компоненту v этого вектора. Подробности таких опытов будут рассмотрены в гл. 4.

Рассмотрим теперь вопрос об интенсивности сигнала. Согласно закону индукции Фарадея, напряжение, индуцированное на зажимах катушки, пропорционально скорости изменения магнитного момента, индуцированного вдоль оси y :

$$V = -K \frac{dM_y}{dt}, \quad (3-73)$$

где K — постоянная, зависящая от геометрии катушки и фактора насыщения образца. Компоненту момента M_y можно выразить через восприимчивости Блоха следующим образом:

$$M_y = 2H_1 (\chi'' \cos \omega t - \chi' \sin \omega t),$$

так что

$$V = 2K\omega H_1 (\chi'' \sin \omega t + \chi' \cos \omega t). \quad (3-74)$$

Из уравнения (3-74) следует, что составляющая индуцированного напряжения, сдвинутая по фазе на 90° относительно высокочастотного поля H_1 (v -компонента), пропорциональна $\omega H_1 \chi''$, а составляющая напряжения, находящаяся в фазе с H_1 (u -компонента), пропорциональна $\omega H_1 \chi'$. Из равенств (3-66) и (3-65) следует, что наблюдаемый сигнал, отвечающий компоненте v , пропорционален

$$\frac{\omega \chi_0 H_0 \gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}, \quad (3-75)$$

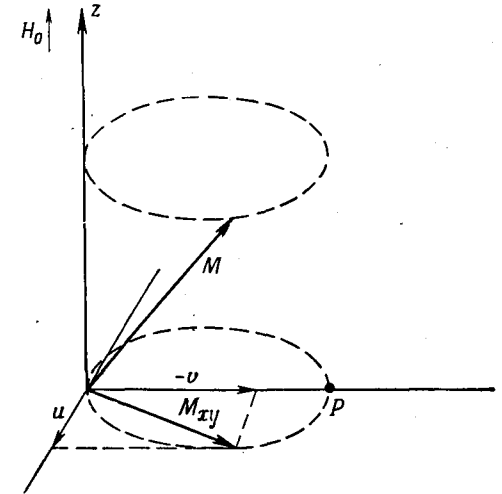


Рис. 9. Изменение вектора намагниченности во вращающейся системе координат, вызванное тем, что поле H_0 , медленно возрастаая, проходит через резонансное значение.

а сигнал, отвечающий компоненте u , пропорционален

$$\frac{\omega \chi_0 H_0 \gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}. \quad (3-76)$$

При оптимальных условиях эксперимента, т. е. когда $(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 = 1$, согласно выражению (3-75), амплитудное напряжение сигнала поглощения равно

$$V \propto \omega_0 \chi_0 H_0 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (3-77)$$

или, пользуясь равенством (3-5),

$$V \propto N \frac{I+1}{I} \frac{\mu^2}{T} \omega_0 H_0 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2}. \quad (3-78)$$

При заданных условиях эксперимента (при постоянной температуре и при $T_1 = T_2$) очевидно, что максимальная амплитуда сигнала при фиксированной частоте пропорциональна

$$N(I+1) \mu \omega_0^2, \quad (3-79)$$

а при фиксированной напряженности поля пропорциональна

$$N \frac{I+1}{I^2} \mu^3 H_0^2. \quad (3-80)$$

Некоторые особенности этих уравнений имеют большое значение при практическом рассмотрении интенсивностей сигналов (гл. 19), в частности, в количественном анализе. Важно знать, в каком соотношении находятся интенсивности, полученные при помощи измерения площадей, ограниченных огибающими сигналов, с интенсивностями, полученными измерением амплитуд сигналов, и как эти интенсивности зависят от времени релаксации и напряженности высокочастотного поля H_1 . Площадь сигнала поглощения A_a можно получить, интегрируя уравнение (3-75), что дает

$$A_a \propto \frac{\chi_0 H_1}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}. \quad (3-80a)$$

Для амплитуды соответствующего сигнала можно написать:

$$S_a, \text{ макс} \propto \frac{\chi_0 H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (3-80б)$$

Очевидно, что при слабых высокочастотных полях уравнение (3-80б) пригодно для измерения относительных интенсивностей только при одинаковых временах T_2 .

Иногда бывает полезно работать с сигналом дисперсии (компонента u), зависимость которого от частоты дается уравнением (3-76). Огибающая этого сигнала имеет экстремальные точки* при

$$\omega_0 - \omega = \pm \frac{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}{T_2}. \quad (3-80в)$$

В этих точках амплитуда сигнала дисперсии равна

$$S_d, \text{ макс} \propto \frac{\chi_0 H_1 T_2}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}. \quad (3-80г)$$

Интересно отметить, что, как это следует из уравнений (3-80б) и (3-80г), при стремлении напряженности поля H_1 к бесконечности амплитуда сигнала дисперсии стремится к постоянной величине, тогда как амплитуда сигнала поглощения — к нулю. Площадь, ограниченная огибающей любой половины сигнала дисперсии, бесконечна. Однако для интегральной интенсивности можно получить весьма простую зависимость, если, учитывая (3-80в), найти площадь сигнала дисперсии, проинтегрировав по ω в пределах, исключающих области от ω_0 до экстремальных точек. В этом случае получаем:

$$A_d, \text{ парц} \propto \chi_0 H_1. \quad (3-80д)$$

Последнее выражение вообще не зависит от времен релаксации T_1 и T_2 .

Заметим, что все приведенные здесь выражения для интенсивности сигнала пропорциональны восприимчивости χ_0 [уравнение (3-5)] и, следовательно, числу ядер, вызывающих резонансный сигнал.

3-6. ЯВЛЕНИЯ, ЗАВИСЯЩИЕ ОТ СКОРОСТИ ПРОХОЖДЕНИЯ ЧЕРЕЗ РЕЗОНАНСНЫЙ СИГНАЛ

Если частота поддерживается постоянной, а напряженность поля H_0 меняется быстрее, чем это предполагалось выше, то рассмотренное решение уравнений Блоха, соответствующее медленному прохождению через резонансный сигнал, не пригодно для описания результатов эксперимента. Дело в том, что при достаточно большой скорости изменения напряженности поля H_0 изменяется сама форма сигнала, и после прохождения резонансной линии наблюдаются характерные колеба-

* См. прим. ред. на стр. 52.

ния или крылья («wiggles»). Это явление впервые наблюдали Бломберген, Перселл и Паунд [59], которые дали ему качественное объяснение*. Как уже говорилось выше, действие высокочастотного поля H_1 в области, близкой к резонансу, состоит в отклонении вектора магнитного момента единицы объема $\mathbf{M}$ от его равновесного направления, параллельного полю H_0 . Если выполнены условия медленного прохождения через резонансный сигнал, то, в соответствии со стационарным решением уравнений Блоха, вектор $\mathbf{M}$ будет возвращаться к своему равновесному направлению после того, как напряженность поля H_0 пройдет через резонансное значение. Однако, если напряженность поля H_0 меняется быстро, то вектор магнитного момента не сможет следовать за ней. Магнитный момент $\mathbf{M}$ будет все еще оставаться в неравновесном направлении и после того, как напряженность поля H_0 удалится от резонансного значения настолько далеко, что высокочастотное поле H_1 уже не сможет оказывать на вектор $\mathbf{M}$ эффективное воздействие. В этих условиях магнитный момент $\mathbf{M}$ будет просто прецессировать в поле H_0 до тех пор, пока его поперечные компоненты не исчезнут, т. е. в течение времени порядка поперечного времени релаксации T_2 . В течение этого времени вектор магнитного момента $\mathbf{M}$ и вектор напряженности высокочастотного поля H_1 будут вращаться вокруг направления поля H_0 с различными скоростями, причем они будут попеременно то находиться в фазе один относительно другого, то иметь разность фаз 90° . Поэтому в сигнале поглощения, соответствующем компоненте магнитного момента, сдвинутой по фазе на 90° относительно поля H_1 , после прохождения через резонансное значение будет наблюдаться ряд затухающих колебаний.

Приближенное выражение для формы этих колебаний можно получить, зная скорость изменения сильного поля H_0 . Предположим, что напряженность H_0 линейно зависит от времени, а угловое ускорение соответствующей ларморовой прецессии равно a ; тогда

$$a = |\gamma| \frac{dH_0}{dt}. \quad (3-81)$$

Через некоторое время t после прохождения резонансного значения угловые скорости высокочастотного поля H_1 и ларморовой прецессии будут различаться на величину at . Интегрируя, находим, что фазовый угол между H_1 и поперечной компонентой M равен $\frac{1}{2}at^2$. Наконец, вводя в формулу множитель $\exp(-t/T_2)$,

* Одно из первых исследований переходных процессов было проведено К. В. Владимирским [499]. — Прим. перев.

учитывающий исчезновение поперечных компонент вследствие релаксации, получаем, что форма сигнала определяется с точностью до постоянного множителя выражением

$$\exp(-t/T_2) \cos \frac{at^2}{2} \quad (3-82)$$

или в частотных единицах

$$\exp(-\Delta\omega/aT_2) \cos \frac{\frac{1}{2}(\Delta\omega)^2}{a}, \quad (3-83)$$

где $\Delta\omega$ равно разности между мгновенным значением частоты ларморовой прецессии и фиксированной частотой. В том случае, когда затухание колебаний происходит относительно медленно, расстояние между двумя максимумами этих колебаний вдали от резонанса приблизительно равно

$$\delta(\Delta\omega) = \frac{2\pi a}{\Delta\omega}, \quad (3-84)$$

т. е. обратно пропорционально расстоянию от резонансного значения.

Все эти результаты являются только приближенными, так как они не учитывают в должной мере действия высокочастотного поля H_1 в то время, когда система находится вблизи резонанса. Более удовлетворительный расчет выполнили Якобсон и Вангснес [206] при помощи уравнений Блоха для случая отсутствия насыщения. Они установили, что асимптотические соотношения, подобные (3-82) и (3-83), по-прежнему справедливы, если a достаточно велико (быстрое прохождение через резонансный сигнал). Однако в случае меньших значений a затухающие колебания имеют небольшую интенсивность, и не проявляются вовсе, если $a \leq \frac{1}{4}T_2^{-2}$. На рис. 10 приведен ряд кривых, рассчитанных Якобсоном и Вангснесом [206] для некоторых значений $a^{1/2}T_2$.

При соответствующих условиях затухающими колебаниями можно воспользоваться для измерения поперечного времени релаксации T_2 , согласно выражению (3-83). Однако это возможно только при условии, если ширина линии определяется именно релаксацией, а не неоднородностью магнитного поля. Характер затухания колебаний в неоднородных полях обсуждался в ряде работ Габийара [139—141].

Если при медленном прохождении через резонанс спектр состоит не из одной, а из двух компонент, то при достаточно быстром прохождении через всю резонансную область затухающие колебания этих компонент могут интерферировать. Возни-

кающие при этом биения наблюдали Бене, Денис и Экстерманн [35]. Недавно Глик и Ботнер-Бай [143] и Рейлли [379] применили эти явления для измерения расстояний между компонентами тонкой структуры. Подробнее эти работы будут рассмотрены в разделе 4-7.

Образование указанных биений можно проиллюстрировать интерференцией затухающих колебаний от двух резонансных

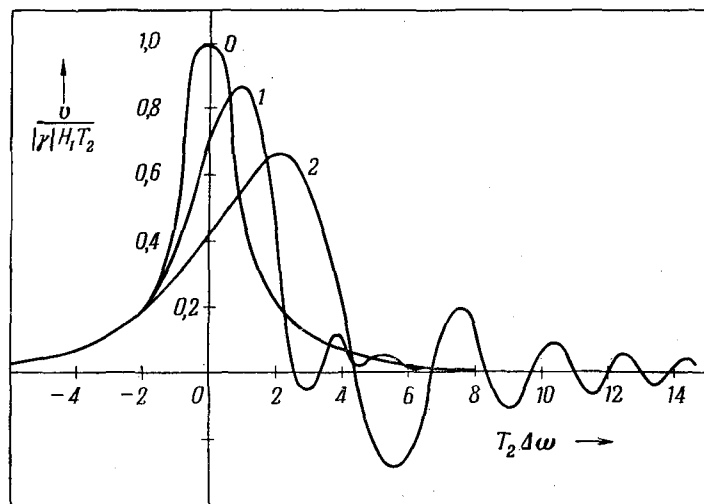


Рис. 10. Форма сигналов поглощения при различных значениях $a^{1/2} T_2$ в предположении, что магнитное поле H_0 изменяется по линейному закону (Якобсон и Вангснес [206]).

Кривая 0: $a^{1/2} T_2 = 0$; кривая 1: $a^{1/2} T_2 = 1$; кривая 2: $a^{1/2} T_2 = 2$.

сигналов равной интенсивности, расстояние между которыми равно J (в герцах). Если, следуя выражению (3-82), предположить, что эти два интерферирующих сигнала имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} V_1(t) &= V_0 \exp(-t/T_2) \cos \frac{1}{2} at^2, \\ V_2(t) &= V_0 \exp[-(t-t_0)/T_2] \cos \frac{1}{2} a(t-t_0)^2, \end{aligned} \quad (3-85)$$

то время t_0 между двумя резонансными импульсами равно

$$t_0 = \frac{2\pi J}{a}. \quad (3-86)$$

Если t_0 мало по сравнению с поперечным временем релаксации T_2 , то результирующий сигнал может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} V(t) &= V_1(t) + V_2(t) = \\ &= 2V_0 \exp(-t/T_2) \cos\left(\frac{1}{2} at^2 - \frac{1}{2} att_0 + \frac{1}{4} at_0^2\right) \cos\left(\frac{1}{2} att_0 - \frac{1}{4} at_0^2\right). \end{aligned} \quad (3-87)$$

В этом выражении первый косинус так же быстро осциллирует, как и в соответствующем выражении для одиночного сигнала, а второй косинус является модулирующим множителем, отражающим биения. Период этих биений равен

$$\frac{2\pi}{at_0} = \frac{1}{J}. \quad (3-88)$$

Рейлли [379] получил общую формулу для мультиплетного сигнала, состоящего из n компонент, удаленных одна от другой на расстояние J гц, причем интенсивности этих компонент пропорциональны соответствующим биномиальным коэффициентам.

Для достаточно малых t_0 эта формула имеет вид:

$$V(t) = 2^{n-1} V_0 \exp(-t/T_2) \cos\left[\frac{1}{2} at^2 - (n-1) \pi J t\right] \cos^{n-1} \pi J t, \quad (3-89)$$

так что период биений по-прежнему равен $1/J^*$.

3-7. ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И СПИНОВОЕ ЭХО

До сих пор рассматривался случай, когда высокочастотное поле H_1 непрерывно действовало на образец, находящийся в однородном магнитном поле H_0 . В экспериментах такого рода достигается стационарное состояние, при котором взаимно скомпенсированы две противоположные тенденции. С одной стороны, под действием высокочастотного поля H_1 числа заполнения зеемановских уровней стремятся выровняться, что приводит к размагничиванию системы, а, с другой стороны, тепловое движение препятствует этому и восстанавливает больцмановское распределение. Совершенно иные неустановившиеся процессы наблюдаются в том случае, когда высокочастотное поле H_1 включается лишь на короткое время. Практическое осуществление экспериментов подобного рода возможно, поскольку характерные временные параметры электронной аппаратуры малы по сравнению с временем затухания ларморовой прецессии T_2 .

* О переходных процессах при наблюдении сверхтонкой структуры ЯМР см. также работу Н. М. Иевской и Р. М. Умарходжаева [483]. — Прим. ред.

Торри [442] подробно изучил решения уравнений Блоха для случая, когда на систему, находящуюся в состоянии, в котором вектор намагниченности направлен вдоль постоянного магнитного поля H_0 , неожиданно накладывается высокочастотное поле H_1 . Приближение к стационарному состоянию носит в этом случае колебательный характер.

Хан [175, 176] разработал очень важный метод, в котором применяются импульсы высокочастотного поля H_1 , позволяющие наблюдать сигналы ядерной индукции после того, как высокочастотное поле выключено. С теоретической точки зрения этот случай значительно проще рассмотренного Торри [442], так как после выключения высокочастотного поля H_1 вектор намагниченности ядра прецессирует только в постоянном магнитном поле H_0 , и поэтому уравнения Блоха имеют более простой вид.

а. Затухание свободной прецессии. Впервые реакцию системы на импульс высокочастотного поля наблюдал Хан [175]. В предыдущих разделах уже было показано, что действие поля H_1 , вращающегося с резонансной частотой, сводится к отклонению вектора намагниченности M от первоначального равновесного направления, параллельного постоянному полю H_0 . Если поле H_1 включают лишь на конечный промежуток времени, а затем опять выключают, то угол отклонения вектора намагниченности M зависит от длительности импульса. После выключения поля H_1 вектор намагниченности M будет прецессировать вокруг направления поля H_0 до тех пор, пока его компоненты, перпендикулярные полю H_0 , не исчезнут либо за счет релаксации, либо за счет других причин. Индукционный сигнал, который наблюдают после *выключения* высокочастотного поля H_1 , представляет собой *затухание свободной прецессии*, рассмотренное впервые Блохом [49].

Как уже упоминалось выше (раздел 3-3), действие высокочастотного поля H_1 на вектор намагниченности M заключается в том, чтобы отклонять его от оси z (направление постоянного поля H_0) с угловой скоростью γH_1 . Если напряженность поля H_1 велика, а продолжительность импульса t_w настолько мала, что в течение *действия* импульса релаксационными процессами можно пренебречь, то действие поля H_1 сведется к повороту вектора намагниченности M на угол $\gamma H_1 t_w$. Если величины H_1 и t_w выбраны таким образом, что

$$\gamma H_1 t_w = \frac{1}{2} \pi, \quad (3-90)$$

то вектор M после поворота окажется в плоскости xy . Такие импульсы называют импульсами поворота на 90° (или 90° -ные им-

пульсы). Те импульсы, для которых $\gamma H_1 t_w = \pi$, называют импульсами поворота на 180° (180° -ные импульсы). Действие последних импульсов на вектор намагниченности M приводит к изменению его первоначального направления на противоположное. Действие 90° -ных импульсов можно лучше понять, рассматривая его в системе координат, вращающейся с угловой скоростью, равной частоте поля H_1 (рис. 7). Если длительность импульса достаточно мала, так что окончательный результат мало зависит от величины отклонения частоты поля H_1 от резонансного значения, то в такой системе координат вектор намагниченности M сразу после окончания действия импульса будет направлен по оси z .

Если постоянное магнитное поле H_0 совершенно однородно, то поведение вектора намагниченности M после окончания действия импульса определяется только процессами релаксации, которые обсуждались ранее. Поэтому компонента вектора намагниченности M , расположенная в плоскости, перпендикулярной направлению поля H_0 , будет вращаться вокруг этого направления с ларморовой частотой, в то время как ее амплитуда будет стремиться к нулю по закону $\exp(-t/T_2)$. В это время амплитуда компоненты M_z будет, уменьшаясь, стремиться к своему равновесному значению (за промежуток времени порядка времени спин-решеточной релаксации T_1). Поэтому, исследуя индукционным методом компоненту u , получим сигнал, затухающий по закону $\exp(-t/T_2)$.

В том случае, когда неоднородностью постоянного магнитного поля H нельзя пренебречь, затухание происходит быстрее. Это явление можно представить наглядно при помощи ряда диаграмм, показывающих положение вектора намагниченности M в различных частях образца в определенные моменты процесса затухания. Предположим, что образец разделен на несколько областей, в пределах каждой из которых магнитное поле однородно и намагниченность характеризуется своим вектором M_i . Наличие неоднородности магнитного поля H_0 при этом скажется в том, что вместо прецессии результирующего вектора намагниченности M с определенной ларморовой частотой ω_0 будет происходить прецессия набора векторов намагниченности с частотами, распределенными по некоторому закону. Рассмотрим движение этих векторов в системе координат, вращающейся с угловой скоростью, которая равна средней скорости ларморовой прецессии, соответствующей некоторому среднему значению поля H_0 . Хан [176] назвал векторы M_i *спиновыми изохроматами*.

Действие 90° -ного импульса состоит в том, что после его окончания все векторы M_i оказываются в плоскости xy , перпен-

дикулярной направлению постоянного магнитного поля $\mathbf{H}_0$. Если выбрать оси x^* и y^* во вращающейся системе координат так, что высокочастотное поле $\mathbf{H}_1$ будет направлено по оси x^* , то в конце импульса все спиновые изохроматы будут параллельны оси y^* (рис. 11, б). Однако, ввиду того, что они имеют разные скорости прецессии, ибо находятся в областях образца с различными значениями поля $\mathbf{H}_0$, некоторые из них будут вращаться медленнее системы координат, а некоторые быстрее. Поэтому

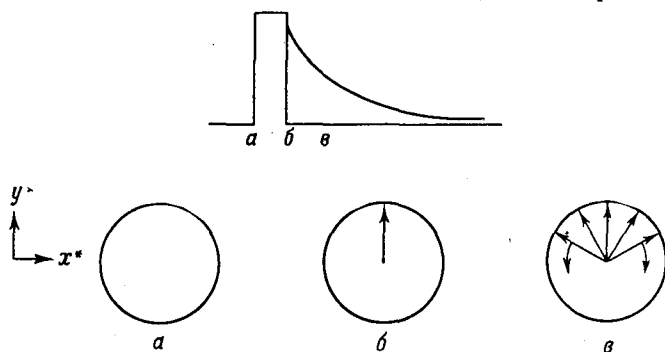


Рис. 11. Поведение спиновых изохроматов во время затухания свободной прецессии.

а — в начале импульса; б — в конце импульса и в — во время затухания.

в системе координат, вращающейся с некоторой средней угловой скоростью, спиновые изохроматы будут расссыпаться в «веер», как это показано на рис. 11. Так как приемная катушка индукционной системы реагирует только на векторную сумму этих моментов, то наблюдается затухание сигнала.

Для того чтобы вывести закон затухания свободной прецессии, рассмотрим один из векторов намагниченности $\mathbf{M}_i$, изображенных на рис. 11, в, который соответствует области образца, где напряженность магнитного поля такова, что соответствующая ей частота ларморовой прецессии превышает ее среднее значение на $\Delta\omega_0$. Если измерять время от момента окончания импульса (рис. 11, б), то величина этого вектора будет уменьшаться пропорционально $\exp(-t/T_2)$, а его направление образует с направлением оси y^* угол $(\Delta\omega_0)t$. Следовательно, окончательное выражение для закона затухания свободной прецессии с точностью до множителей, не зависящих от времени, имеет вид:

$$\exp(-t/T_2) \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta\omega_0) \cos(\Delta\omega_0 t) d(\Delta\omega_0), \quad (3.91)$$

где $g(\Delta\omega_0)d(\Delta\omega_0)$ — вероятность того, что некоторый вектор $\mathbf{M}_i$ будет прецессировать с частотой, отличающейся от средней ларморовой частоты на величину, лежащую в интервале от $\Delta\omega_0$ до $\Delta\omega_0 + d(\Delta\omega_0)$. Хан [175] предположил, что $g(\Delta\omega_0)$ имеет следующий вид:

$$g(\Delta\omega_0) = \frac{2T_2^*}{1 + (\Delta\omega_0)^2 T_2^{*2}}, \quad (3.92)$$

где T_2^* — время, характеризующее уширение линий спектра, обусловленное неоднородностью магнитного поля. Действительно,

$$T_2^* = \frac{2}{(\Delta\omega_0)_{1/2}}, \quad (3.93)$$

где $(\Delta\omega_0)_{1/2}$ — полная ширина линии, измеренная на высоте, равной половине максимума функции в уравнении (3.92). Теперь, зная $g(\Delta\omega_0)$, проинтегрируем выражение (3.91). В результате получается функция, содержащая множитель $\exp(-t/T_m)$, где

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (3.94)$$

Хан [175] применил эту формулу для изучения изменений T_2 для протонов воды в растворах солей железа. На рис. 12 в качестве примера представлены два затухающих сигнала, полученные при различных концентрациях ионов железа.

6. Спиновое эхо. Как было отмечено выше, неоднородность поля $\mathbf{H}_0$, ведущая к образованию в плоскости xy расходящегося во времени «веера» векторов намагниченности, оказывает существенное влияние на сигнал затухания свободной прецессии только в том случае, если времена релаксации не слишком малы. Хан [176] сделал важный шаг на пути исключения влияния неоднородности поля на затухание сигнала, открыв явление *спинового эха*. Он нашел, что воздействие на систему второго импульса через промежуток времени τ после первого приводит к появлению через промежуток времени 2τ эхо-сигнала. Эхо-сигнал наблюдается даже в том случае, когда за время 2τ произойдет полное затухание сигнала свободной прецессии. Хан

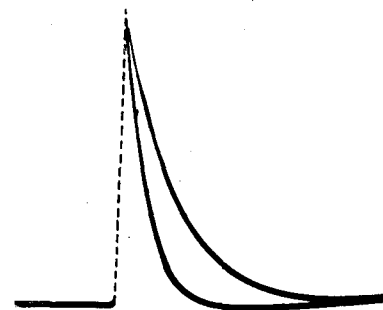


Рис. 12. Осциллограмма протонных сигналов затухания свободной прецессии от водных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при различных концентрациях (Хан [175]).

Более длительный сигнал соответствует концентрации $2 \cdot 10^{19}$ ионов Fe^{3+} на 1 см^3 , а более короткий — концентрации $9 \cdot 10^{19}$ ионов Fe^{3+} на 1 см^3 . По этой осциллограмме найдены следующие значения для T_2 : для первого сигнала $0,0018 \text{ сек}$ и для второго сигнала $0,0004 \text{ сек}$. Длительность импульса $t_w \approx 100 \text{ мксек}$.

предложил теорию, которая позволяет объяснить реакцию системы ядер на два или три импульса высокочастотного поля равной продолжительности, в частности, пригодную для 90°-ных импульсов. Позднее Карр и Перселл [86] разработали методику применения комбинации 90°- и 180°-ных импульсов, для которой можно дать простую качественную интерпретацию.

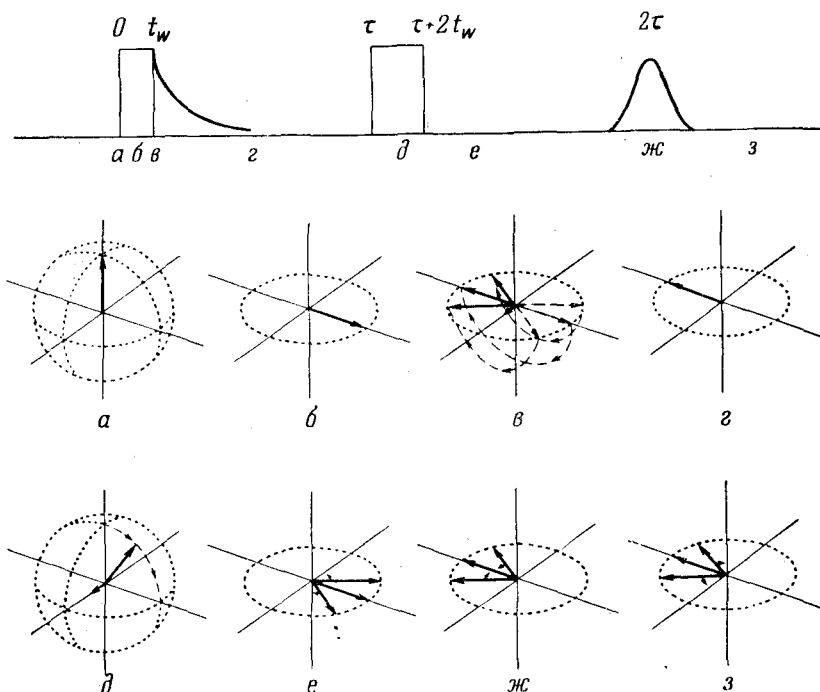


Рис. 13. Образование сигнала спинного эхо при воздействии 90°- и 180°-ных импульсов. (Из работы Карра и Перселла [86]).

Чтобы понять, как система спиновых изохроматов реагирует на последовательное приложение к ней 90°- и 180°-ных импульсов, обратимся к ряду диаграмм, представленных на рис. 13. На них, как и на рис. 12, показано поведение векторов намагниченности в различных частях образца в системе координат, вращающейся с ларморовой частотой, соответствующей среднему значению напряженности постоянного поля H_0 . Последовательные этапы явления, представленные на этих диаграммах, таковы:

а. Первоначально система находится в тепловом равновесии, и все векторы намагниченности направлены параллельно направлению постоянного поля H_0 .

б. Под влиянием высокочастотного поля, направленного по оси x' вращающейся системы координат, векторы намагниченности за время первого импульса отклоняются от направления оси z к направлению оси y' .

в. После окончания 90°-ного импульса все векторы намагниченности расположены в экваториальной плоскости в направлении оси y' . Если продолжительность импульса t_w достаточно мала, то никакой релаксации или рассеяния векторов намагниченности в «веер», связанного с неоднородностью поля H_0 , наблюдаться не будет.

г. Сразу же после выключения высокочастотного поля H_1 происходит затухание свободной прецессии, что приводит к рассеянию спиновых изохроматов в «веер», расположенный в плоскости $x'y'$.

д. Через промежуток времени τ на систему воздействует 180°-ный импульс продолжительностью $2t_w$. В результате действия этого импульса вся система векторов M_i поворачивается на 180° вокруг оси x' .

е. По окончании второго импульса каждый из векторов намагниченности во вращающейся системе координат продолжает двигаться в прежнем направлении. Однако теперь, после поворота на 180°, это движение приводит не к рассеянию, а к складыванию «веера» векторов.

ж. Через промежуток времени 2τ после начала первого импульса все векторы намагниченности, находящиеся в плоскости $x'y'$, будут иметь одно и то же направление и создадут сильный результирующий магнитный момент в отрицательном направлении оси y' . Это приводит к наведению в приемной катушке сигнала, называемого эхо-сигналом.

з. После появления эхо-сигнала векторы намагниченности опять рассеиваются в «веер», и наблюдается обычное затухание свободной прецессии.

Из анализа этих диаграмм можно заключить, что форма эхо-сигнала, как и форма сигнала затухания свободной прецессии, зависит от временного закона, которому подчиняется рассеивание в «веер» векторов намагниченности. В неоднородном поле ширина эхо-сигнала будет меньше. На рис. 14 приведены

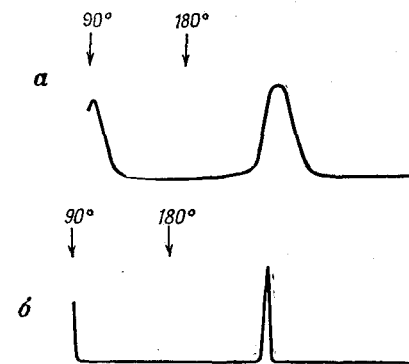


Рис. 14. Примеры сигналов спинного эхо, наблюдавшихся Карром и Перселлом [86].

а — в очень однородном поле и б — в менее однородном поле.

примеры эхо-сигналов, наблюдавшиеся Карром и Перселлом [86].

Приведенная выше качественная картина наиболее точно соответствует явлению спинового эха в том случае, когда молекулы остаются продолжительное время в одних и тех же частях образца. При этом амплитуда эхо-сигнала определяется только процессами релаксации и, следовательно, пропорциональна $\exp(-2\tau/T_2)$. Однако в жидкостях и газах процессами диффузии можно пренебречь далеко не всегда. Поэтому вследствие передвижения молекул в неоднородном магнитном поле скорость рассыпания в «веер» некоторых векторов намагниченности изменяется. В результате к моменту появления эхо-сигнала происходит некоторая дополнительная потеря когерентности. Количественное исследование этого вопроса можно провести, исходя из теории броуновского движения, и результат связать с константой диффузии. Хан [176] показал, что в этом случае амплитуда эхо-сигнала зависит от τ следующим образом:

$$\exp\left[-\frac{2\tau}{T_2} - k\frac{(2\tau)^3}{3}\right]. \quad (3-95)$$

Позднее Карр и Перселл усовершенствовали методику расчетов и нашли, что для эхо-сигналов, полученных для последовательности 90° - и 180° -ных импульсов,

$$k = \frac{1}{4} \gamma^2 G^2 D, \quad (3-96)$$

где D — константа диффузии, а G — среднее значение градиента магнитного поля $(dH_0/dl)_{\text{средн.}}$. Таким образом, если

$$\frac{12}{\gamma^2 G^2 D} \ll T_2^3 \quad (3-97)$$

то главную роль в затухании сигналов спинового эха будут играть процессы диффузии, а не релаксационные процессы. Общую теорию уравнений Блоха с учетом диффузии развил Торри [443].

Хотя наиболее простое качественное объяснение явления спинового эха можно дать для последовательности 90° - и 180° -ных импульсов, аналогичные явления наблюдаются и для любых других импульсов. В своих первоначальных экспериментах Хан [176] применял последовательность двух 90° -ных импульсов. Фактически он нашел соответствующее решение уравнений Блоха для последовательности двух импульсов равной, но произвольной продолжительности, и показал, что зависимость амплитуды эхо-сигнала от интервала между импульсами дается выражением типа (3-95).

В случае, когда применяется последовательность 90° -ных импульсов, после второго импульса появляется сигнал затухания свободной прецессии, который отсутствует при применении последовательности 90° - и 180° -ных импульсов. Это происходит потому, что по прошествии времени τ , вследствие действия механизма спин-решеточной релаксации, магнитный момент, направленный по оси z , частично восстанавливается. Этот процесс восстановления можно охарактеризовать функцией

$$f = 1 - \exp(-\tau/T_1). \quad (3-98)$$

Вследствие этого воздействие второго 90° -ного импульса приводит к сигналу затухания свободной прецессии, амплитуда которого меньше амплитуды первого сигнала в f раз. Однако в том случае, когда вторым импульсом является 180° -ный импульс, этот восстанавливающий магнитный момент будет направлен в отрицательном направлении оси z и, следовательно, проекция его на плоскость xy равна нулю.

Эксперименты по спиновому эху можно проводить и с большим числом импульсов. Хан [176] дал подробный расчет амплитуд нескольких эхо-сигналов, появляющихся после воздействия третьего импульса. Более общие методы расчета, пригодные для любой последовательности импульсов, развиты в работах Даса и Роя [110], Джейнза [209] и Блума [61].

Если в образце присутствуют ядра с различными резонансными частотами и между ними происходит косвенное спин-спиновое взаимодействие, то возникают дальнейшие осложнения картины спинового эха. В этом случае зависимость затухания амплитуды сигнала спинового эха от интервала между импульсами τ не подчиняется простому закону (3-95), а содержит также и некоторые осциллирующие во времени члены. Этот эффект впервые наблюдал Хан [176] в опытах с этиловым спиртом. Мак-Нейл, Сликтер и Гутовский [278] и Хан и Максвелл [177, 179] применили его для получения сведений о константе косвенного спинового взаимодействия. Однако теория этого явления здесь не будет подробно излагаться, так как аналогичные сведения могут быть получены стационарными методами.

ГЛАВА 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В предыдущей главе в общих чертах были изложены сущность и феноменологическая теория явления ядерного магнитного резонанса. Теперь перейдем к описанию экспериментальных методов наблюдения ядерного резонанса и измерения параметров спектров ЯМР жидкостей и газов. Для наблюдения резонансных сигналов разработаны разнообразные экспериментальные методы. Непрерывное совершенствование и развитие этих методов привело к созданию ЯМР спектроскопии высокого разрешения.

4-1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Простейший способ наблюдения ЯМР поглощения и необходимые для этого устройства показаны на рис. 15. Образец, содержащий ядра, которые обладают магнитным моментом, помещают между полюсами магнита с напряженностью поля H_0 . Стремление магнитных моментов ядер ориентироваться по направлению поля приводит к появлению результирующего макроскопического магнитного момента образца. Воздействие магнитного поля, как показано в разделах 3-3 и 3-5, вызывает прецессию макроскопического момента вокруг направления поля с угловой частотой γH_0 . На образец надета небольшая катушка 1, ось которой перпендикулярна направлению приложенного поля. Если теперь на катушку подать высокочастотное напряжение от генератора, то на образец начнет действовать слабое переменное магнитное поле напряженностью H_1 , вращающееся вокруг направления H_0 с частотой, задаваемой генератором (рис. 6). Когда значение этой частоты приближается к частоте прецессии, поле H_1 начинает отклонять магнитный момент от направления H_0 . При совпадении частот переменное магнитное поле возбуждает переходы между зеемановскими уровнями. Эти переходы соответствуют тому, что некоторые ядерные магнитные моменты меняют свою ориентацию относительно направле-

ния поля. Происходящее при этом поглощение энергии вызывает падение высокочастотного напряжения на настроенном контуре, в схему которого входит катушка с образцом. Это падение напряжения детектируется, усиливается и подается на пластины вертикального отклонения осциллографа. Частоту генератора удобнее поддерживать постоянной, а напряженность поля H_0 менять относительно величины, при которой происходит резонанс. Это достигают установкой на полюсах магнита катушек,

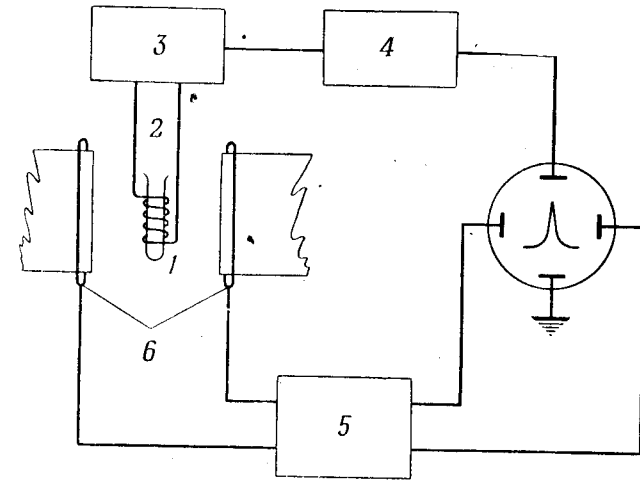


Рис. 15. Блок-схема аппаратуры для экспериментального наблюдения сигнала ЯМР.

1 — высокочастотная катушка; 2 — ампула с образцом; 3 — генератор высокочастотного напряжения; 4 — усилитель и детектор; 5 — генератор магнитной развертки; 6 — катушки модуляции.

которыми пользуются для модулирования магнитного поля с низкой частотой (около 50 гц) и амплитудой в несколько гауссов. Если один и тот же низкочастотный генератор осуществляет модуляцию поля и горизонтальную развертку луча осциллографа, то на экране появляется периодически повторяющийся сигнал поглощения.

Явление ЯМР было впервые обнаружено в 1946 г. независимо двумя группами исследователей. Перселл, Торри и Паунд [358] наблюдали возникающие при резонансе изменения высокочастотного напряжения на катушке с образцом (рис. 15), а Блох, Хансен и Паккард [53, 54] исследовали сигнал, индуцированный в приемной катушке, которая намотана на образец и помещена под прямым углом ко второй (передающей) катушке.

Оба метода были немедленно применены для точного определения ядерных магнитных моментов. В ходе этих исследований было замечено, что получаемые для данного ядра значения несколько зависят от выбора химического соединения. Как уже указывалось в разделе 1-4, такое смещение резонансной частоты при фиксированном значении напряженности магнитного поля (или смещение поля при фиксированной частоте) было замечено в металлах и для ядер N^{14} , F^{19} и H^1 в различных соединениях. Развитие ЯМР спектроскопии высокого разрешения началось с обнаружения «внутренних» химических сдвигов в этиловом спирте. Эти сдвиги вызывают появление трех отдельных сигналов от химически неэквивалентных протонов. Аппаратура ЯМР, позволяющая разрешать внутренние химические сдвиги и сопровождающую их тонкую структуру (раздел 1-5), относится к области ЯМР спектроскопии высокого разрешения. В настоящей главе основное внимание сосредоточено на описании методов и аппаратуры высокого разрешения.

4-2. ОДНОКАТУШЕЧНАЯ СИСТЕМА (МОСТОВОЙ МЕТОД)

При помощи аппаратуры, схематически изображенной на рис. 15, трудно получить достаточно высокое отношение сигнал/шум, так как напряжение сигнала, снимаемое с настроенного контура, очень мало. Отношение сигнал/шум можно значительно повысить путем снижения начального уровня высокочастотного напряжения на входе усилителя и применения значительного усиления по высокой частоте. Для этой цели применяют компенсирующие мостовые схемы, которые пропускают на вход усилителя только изменение напряжения, обусловленное поглощением энергии ядрами, и одновременно уменьшают уровень амплитудного шума генератора на входе усилителя.

Мостовая схема была впервые успешно применена Перселлом, Торри и Паундом [358] и затем улучшена Бломбергеном, Перселлом и Паундом [59]. Блок-схема их установки представлена на рис. 16. В этой установке применен постоянный магнит, создающий поле напряженностью около 7000 гс. Чтобы величина напряженности магнитного поля находилась вблизи резонансного значения для протонов, частота генератора установлена равной примерно 30 Мгц. Магнитное поле модулировано с частотой 30 гц и амплитудой 15 гс при помощи катушек, расположенных на полюсах магнита. Катушка с образцом включена в одно из плеч сбалансированного моста. Другое плечо состоит из «холостого» контура, который идентичен контуру, содержащему образец, но не помещен в магнитное поле. При резонансе

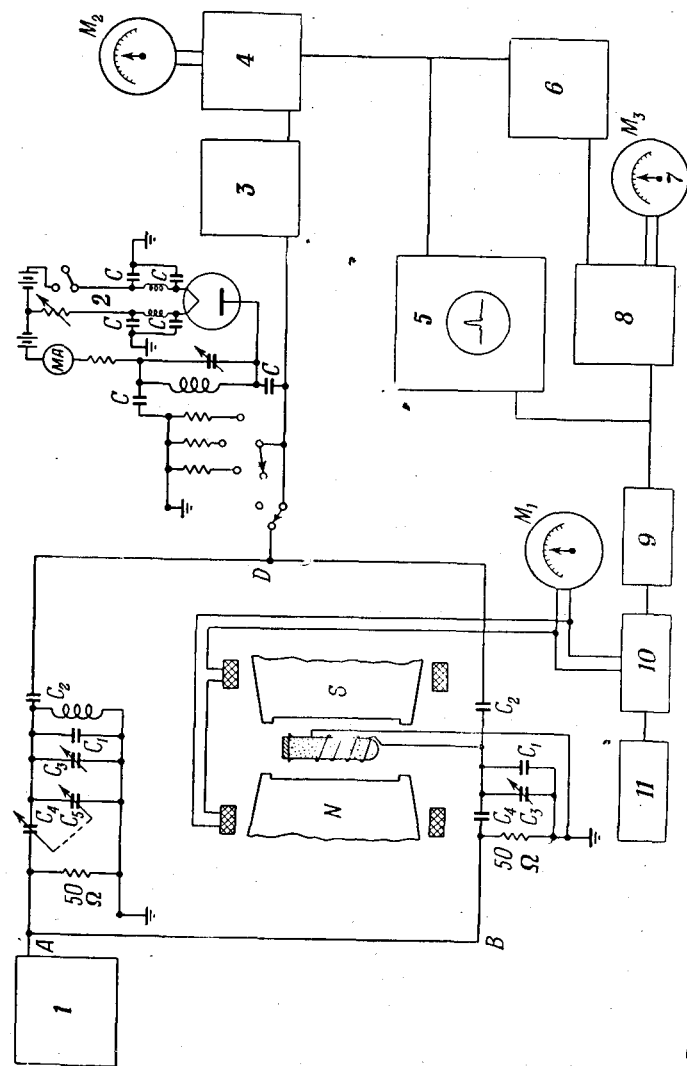


Рис. 16. Блок-схема однокатушечного спектрометра Бломбергера, Перселла и Паунда [59].
1 — высокочастотный генератор; 2 — дроссель; 3 — предусилитель высокой частоты; 4 — радиоприемник; 5 — осциллограф;
6 — узкополосный усилитель (30 гц); 7 — микроамперметр; 8 — балансный синхронный детектор (30 гц); 9 — фазовращатель;
10 — усилитель мощности; 11 — низкочастотный генератор (30 гц).

баланс моста нарушается и возникает или сигнал поглощения (рис. 8, а), или сигнал дисперсии (рис. 8, б), или их смесь в зависимости от амплитудной и фазовой настройки моста. По желанию можно осуществлять фазовый или амплитудный разбаланс моста, получая в первом случае сигнал дисперсии, а во втором — сигнал поглощения. Подробности в отношении оптимальной настройки и номинальных значений сопротивлений, емкостей и индуктивностей можно найти в статьях Бломбергера, Перселла и Паунда [59] и Бломбергера [57].

Для обнаружения слабых сигналов после усилителя по высокой частоте включены узкополосный усилитель и балансный синхронный детектор (рис. 16). Эту комбинацию обычно называют фазочувствительным усилителем. Дик [117] произвел подробный анализ принципа работы фазочувствительного усилителя. Следует подчеркнуть, что на выходе фазочувствительного усилителя в случае амплитудного разбаланса моста получается производная сигнала поглощения, качественно похожая на рис. 8, б, а в случае фазового разбаланса — производная сигнала дисперсии, т. е. интенсивный пик, имеющий по бокам два симметричных минимума.

Другие мостовые схемы, представляющие собой видоизменение приведенной выше, рассмотрены в работах [318, 442, 8, 150, 455, 440, 77]. Подробности, касающиеся других типов спектрометров и различных их видоизменений, можно найти в книге Эндрю [15].

4.3. ДВУХКАТУШЕЧНАЯ СИСТЕМА (ИНДУКЦИОННЫЙ МЕТОД)

В однокатушечных системах ядерный резонанс вызывает изменение импеданса настроенного контура, чем и пользуются для его обнаружения. В индукционном методе применяются две катушки, оси которых расположены под прямым углом. Образец помещают внутрь приемной катушки, ось которой расположена перпендикулярно как оси передающей катушки, так и направлению магнитного поля (рис. 17). Следовательно, сигнал, возникающий в приемной катушке, вызван только поглощением энергии ядрами. Таким образом, в индукционном методе отделение сигнала ядерного резонанса от высокочастотного напряжения достигается благодаря соответствующему геометрическому расположению двух катушек, тогда как в мостовом методе этого достигают балансировкой двух электрических цепей.

Система скрещенных катушек была впервые применена Блохом, Хансеном и Паккардом [54]. Блок-схема их установки представлена на рис. 17. В этой установке применен постоянный

магнит, создающий поле напряженностью 1826 гс. В таком поле протонный резонанс наблюдается при частоте 7,76 Мгц. Резонансный сигнал после усиления наблюдали на экране осциллографа, развертка луча которого синхронизирована с модуляцией поля (60 гц). Для обнаружения слабых сигналов, как и в мостовом методе, после усиления по высокой частоте и амплитудного детектирования можно применить узкополосный усилитель и балансный синхронный детектор.

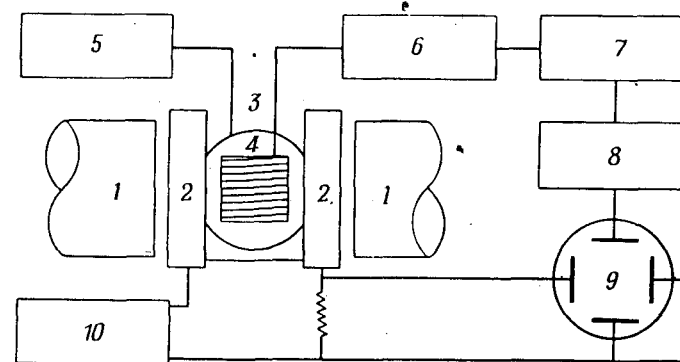


Рис. 17. Блок-схема индукционного спектрометра Блоха, Хансена и Паккарда [54].

1 — магнит; 2 — катушки модуляции; 3 — передающая катушка; 4 — приемная катушка; 5 — генератор высокой частоты; 6 — усилитель высокой частоты; 7 — амплитудный детектор; 8 — усилитель низкой частоты; 9 — осциллограф; 10 — звуковой генератор (60 гц).

В разделе (3-5в) было установлено, что высокочастотное поле H_1 сдвинуто по фазе на $\pi/2$ относительно сигнала, подлежащего обнаружению*. Далее, поскольку амплитуда поля H_1 гораздо больше амплитуды сигнала ядерного резонанса [54], электромагнитная связь между передающей и приемной катушками должна быть мала, что достигается расположением осей этих двух катушек под прямым углом. В случае такого расположения магнитное поле H_1 наводит в приемной катушке лишь небольшое остаточное высокочастотное напряжение, сдвинутое по фазе на $\pi/2$ относительно сигнала, подлежащего обнаружению*. Это наведенное напряжение служит несущим сигналом. Если изобразить амплитуду остаточного напряжения большим вектором, а амплитуду резонансного сигнала перпендикулярным к нему малым вектором, то легко видеть, что изменение амплитуды сигнала вызывает очень малое изменение амплитуды век-

* Речь идет о сигнале поглощения ν . — Прим. перев.

торной суммы (векторная сумма квадратично зависит от амплитуды сигнала). Однако, если изменить фазу остаточного напряжения на $\pi/2$, чтобы векторы стали коллинеарными, то векторная сумма будет линейно зависеть от амплитуды сигнала и результирующая амплитудная модуляция может быть легко обнаружена. В последнем случае будет зарегистрирован сигнал поглощения [уравнение (3-59)], вид которого показан на рис. 8. Сигнал дисперсии u [уравнение (3-58) и рис. 8, б] может быть получен при помощи соответствующей перестройки фазы остаточного напряжения.

Для получения нужного сдвига фазы остаточного напряжения было введено оригинальное устройство [54], состоящее из металлического полудиска («лопатки»), укрепленного на конце непроводящего цилиндра, ось которого совпадает с осью передающей катушки. Вращая цилиндр вместе с «лопаткой» вокруг оси, можно менять величину компоненты остаточного напряжения, сдвинутой по фазе на $\pi/2$ относительно высокочастотного поля H_1 . Принцип действия «лопатки» может пояснить рис. 18. В отсутствие «лопатки» силовые линии магнитного поля передающей катушки примерно параллельны ее оси (рис. 18, а). Вследствие симметрии магнитного поля относительно оси связь с любой другой катушкой, ось которой перпендикулярна оси передающей катушки, будет отсутствовать. «Лопатку» помещают у края передающей катушки, так что индуцированные в ней вихревые токи отклоняют силовые линии магнитного поля и направляют их под прямым углом к оси катушки, как показано на рис. 18, б. Для положений лопатки, изображенных на рис. 18 б и в, силовые линии магнитного поля направлены в противоположные стороны. При этом связь с катушкой, ось которой лежит в плоскости рисунка и перпендикулярна оси передающей катушки, имеет противоположные знаки. При помощи вращения «лопатки» можно получать различные значения коэффициента взаимной индукции передающей и приемной катушек. Следовательно, можно менять соотношение компонент остаточного напряжения в фазе с высокочастотным полем H_1 и сдвинутой по фазе на $\pi/2$. Однако «лопатка» не может полностью обеспечить контроль формы сигнала ядерного резонанса, так как вихревые токи в самой «лопатке», индуцированные магнитным полем передающей катушки, создают высокочастотное поле, сдвинутое по фазе на $\pi/2$ относительно поля H_1 . Паккард [315] и Левинталь [245] ввели дополнительную регулировку для компенсации напряжения, наведенного магнитным полем вихревых токов. Для этой цели они подавали высокочастотное напряжение с передающей катушки на приемную через RC-цепь с регулируемой емкостью.

По той же причине, по которой в мостовом методе мост не балансируют полностью, в индукционном методе напряжение

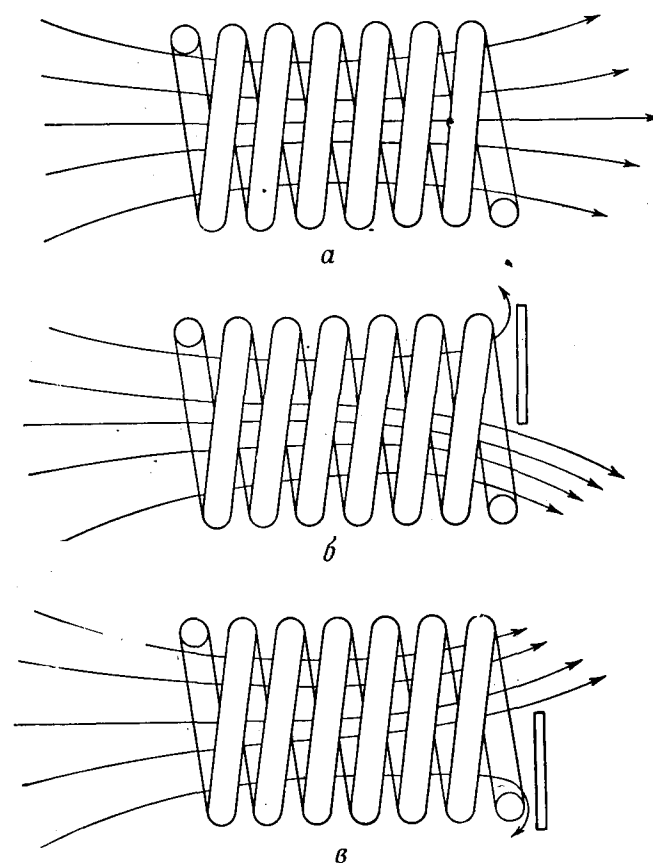


Рис. 18. Влияние «лопатки» на положение силовых линий магнитного поля передающей катушки (Блох, Хансен и Паккард [54]).

на передающей катушке никогда не компенсируют. После тщательной балансировки скрещенных катушек умышленно нарушают фазовую или амплитудную компенсацию. Эта операция осуществляется в индукционных головках (или пробниках). На рис. 19 изображен индукционный пробник Блоха, Хансена и

Паккарда. Видны ортогональные приемная и передающая катушки, а также «лопатка», служащая для настройки на сигнал поглощения или дисперсии.

Уивер [457] применял несколько видоизмененный индукционный пробник, в котором введены отдельные регулировки для получения сигналов u и v . В этой конструкции грубая развязка приемной и передающей катушек также достигнута их взаимно-перпендикулярным расположением. Дополнительную регулировку осуществляют наклоном одной половины передающей катушки относительно оси приемной катушки при помощи дифференциального винта. Такое смещение одной половины передающей

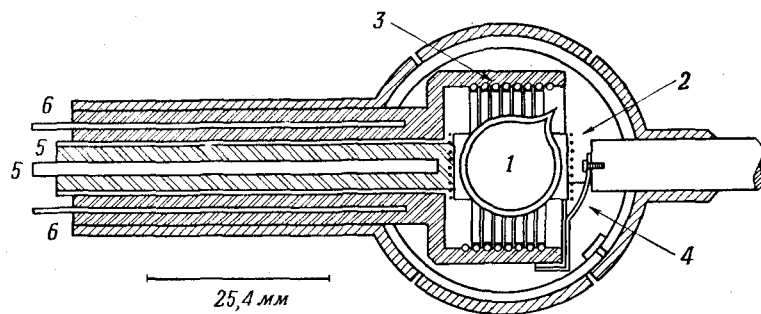


Рис. 19. Индукционный пробник Блоха, Хансена и Паккарда [54].

1 — образец; 2 — приемная катушка; 3 — передающая катушка; 4 — «лопатка»; 5 — выводы приемной катушки; 6 — выводы передающей катушки.

катушки относительно другой наклоняет силовые линии высокочастотного магнитного поля относительно оси приемной катушки. Этим способом можно достичь полной компенсации высокочастотного напряжения, наводимого в приемной катушке переменным полем H_1 . Это так называемая v -настройка. В приемной катушке остается напряжение, наведенное вихревыми токами. Компенсацию этого напряжения производят u -настройкой, состоящей из витка индуктивности с большим активным сопротивлением.

Паккард [315] применял иную модификацию индукционного пробника Блоха, Хансена и Паккарда [54]. В его пробнике приемная и передающая катушки неподвижны. Регулировку он осуществляет при помощи небольших керамических подстроечных конденсаторов. При помощи «лопатки» и u -настройки можно полностью скомпенсировать напряжение, наведенное в приемной катушке. u -Настройка представляет собой фазовращающую цепь, при помощи которой компенсируют напряжение, сдвинутое

по фазе на $\pi/2$ относительно высокочастотного поля H_1 . После достижения полной компенсации соответствующей настройкой получают сигнал вида u или v . Описание других индукционных пробников, применяемых в спектроскопии высокого разрешения, дано в разделе 4-5б.

Единственное преимущество индукционного метода заключается в возможности определения знака ядерного магнитного момента [49]. В области спектроскопии высокого разрешения индукционный и однокатушечный методы обладают примерно одинаковыми возможностями. Однако для исследований при различных температурах однокатушечная система несколько более удобна вследствие большей простоты конструкции и настройки.

4-4. ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ

Торри [442] и Хан [176] исследовали сигналы ЯМР при воздействии высокочастотного поля не непрерывно, а в виде импульсов. Торри изучал затухающие переходные сигналы ЯМР во время действия импульса, а Хан исследовал переходные явления в промежутках между импульсами. Для наблюдения сигналов в паузах между импульсами не обязательно применять компенсирующие устройства. В этом случае можно использовать простое однокатушечное устройство, показанное на рис. 15. При этом одна и та же катушка в промежутках между импульсами играет роль приемной, а во время действия импульса — передающей. Все же при наличии интенсивных высокочастотных импульсов желательно применять компенсирующие устройства для предохранения усилителя от перегрузки во время действия импульса.

В экспериментах Хана [176] (раздел 3-7) по прецессии ядерных моментов и спиновому эху резонансные сигналы, вызванные действием на образец одиночного импульса или серии импульсов, непосредственно регистрировались на экране осциллографа. Простейший эксперимент по спиновому эху состоит в наблюдении сигнала, возникающего в момент времени 2τ при подаче на образец двух импульсов в моменты времени 0 и τ . Для определения времени релаксации T_2 необходимо найти зависимость амплитуды сигнала спинового эха от τ . Проще всего это сделать, фотографируя на один и тот же кадр эхо-сигналы, полученные при различных значениях τ . Полученная таким способом огибающая эхо-сигналов представляет собой график зависимости амплитуды сигнала спинового эха от τ . Применение метода спинового эха для определения времен релаксации будет рассмотрено в разделе 4-10.

4.5. МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

а. Основные требования. В спектрометрах высокого разрешения обычно применяют мостовые (раздел 4-2) или индукционные (раздел 4-3) системы. Для получения разрешения порядка 10^{-7} и более высокого необходимы магнитные поля высокой степени однородности. Стабильность во времени напряженности постоянного магнитного поля и частоты переменного поля должна быть достаточно высокой. Для получения большого отношения сигнал/шум приемник должен вносить как можно меньше шумов. Скорость изменения магнитного поля (скорость развертки) нужно выбирать достаточно малой для выполнения условия медленного прохождения через резонансный сигнал (раздел 3-5). Кроме того, развертка должна быть достаточно медленной для полного устранения переходных процессов (раздел 3-6). Амплитуда высокочастотного поля должна быть достаточно мала для предотвращения насыщения. Относительная нестабильность частоты кварцевого генератора мостового типа, собранного по схеме Мичама [280], не превышает 10^{-9} . В качестве предусилителя приемника обычно применяют малошумящий усилитель высокой частоты, собранный по схеме «общий катод — общая сетка» (каскод) [453]. Развертка магнитного поля осуществляется при помощи вспомогательных катушек, питаемых пилообразным током высокой линейности от специального генератора низкочастотных колебаний. Необходимо иметь возможность легко менять скорость развертки в требуемых пределах. Однако для достижения высокого разрешения наибольшее значение имеют однородность и стабильность магнитного поля во времени. Так как высокая однородность необходима лишь в объеме образца, находящегося внутри приемной катушки пробника, то, чем меньше объем образца, тем лучшее разрешение можно получить. Дальнейшее улучшение эффективной однородности магнитного поля может быть достигнуто путем механического вращения образца.

Магниты. Для создания главного магнитного поля в ЯМР спектрометрах высокого разрешения применяют как постоянные магниты, так и электромагниты. При оптимальных условиях разрешение, соответствующее однородности поля 10^{-8} , было достигнуто на спектрометрах как с тем, так и с другим типом магнита.

Рассмотрим кратко преимущества и недостатки постоянных магнитов и электромагнитов. Чтобы разрешающая способность установки с электромагнитом была сравнима с разрешающей способностью, достигаемой при помощи постоянного магнита, необходимо применять электронную стабилизацию тока в обмотках возбуждения электромагнита. Дальнейшего повышения

стабильности поля как постоянных магнитов, так и электромагнитов, можно достигнуть лишь применением стабилизатора поля. В случае электромагнита это устройство подавляет быстрые флуктуации поля, вызываемые изменениями тока или магнитной проницаемости железа. В случае постоянного магнита [348] это устройство служит для уменьшения влияния полей рассеяния и изменения температуры магнита на стабильность поля. Более детально стабилизаторы будут рассмотрены в разделе 4-5б. Так как интенсивность сигнала ЯМР пропорциональна H_0^2 (раздел 3-5), то, следовательно, желательно иметь постоянное магнитное поле с возможно большей напряженностью. Если достаточно однородные поля постоянных магнитов можно практически получать с напряженностью до 7000 гс, то поля электромагнитов можно легко доводить до напряженности в 13 000 гс и выше. Таким образом, применение электромагнита позволяет получать более интенсивные сигналы. К тому же напряженность поля электромагнитов можно менять в широких пределах при сохранении высокой однородности поля, тогда как напряженность поля постоянных магнитов неизменна.

Поля как электромагнитов, так и постоянных магнитов меняются при колебаниях температуры магнитов. Однако температурный коэффициент напряженности поля постоянных магнитов больше [170], чем у электромагнитов. Компенсирование неоднородностей поля (шиммирование) необходимо как в том, так и в другом случае. Вызываемый краевым эффектом радиальный градиент поля, который наиболее заметен у постоянных магнитов, можно в значительной степени скомпенсировать при помощи концентрических катушек, питаемых электрическим током и расположенных на поверхности полюсных наконечников. В случае электромагнитов шиммирование обычно заключается в механическом смещении полюсных наконечников один относительно другого. Гувовский утверждает [154, 156], что постоянные магниты дешевле, проще в изготовлении, не требуют применения стабилизированных источников питания, которые необходимы в случае электромагнитов для получения сравнимой стабильности поля. Конструкции постоянных магнитов рассмотрены Санфордом [394] и в статьях о спектрометрах высокого разрешения [170, 19, 20, 351, 159, 164, 249, 482]. Таким образом, в спектрометрах высокого разрешения могут быть применены оба типа магнитов, хотя каждый из них имеет определенные преимущества и недостатки. В частном случае выбор типа магнита зависит, кроме всего прочего, от предполагаемого назначения спектрометра.

При работе с электромагнитом нельзя получить поле высокой однородности, просто увеличивая ток в обмотках до тех

пор, пока не будет достигнуто резонансное значение напряженности поля. Необходима предварительная подготовка. Она может быть осуществлена различными путями, но обычно ее производят следующим образом. Сначала увеличивают ток до значения несколько выше необходи-

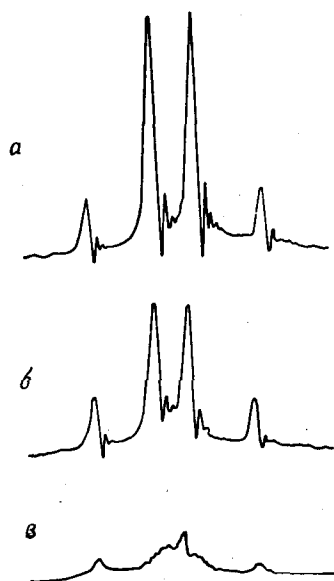


Рис. 20. Спектр протонного магнитного резонанса 2-бром-5-хлортолуена.

а — при малой амплитуде высокочастотного поля; б — амплитуда поля увеличена в 3,4 раза, коэффициент усиления уменьшен во столько же раз; в — амплитуда поля увеличена еще в 3,4 раза. Расстояние между крайними линиями $\frac{1}{3}$ м. д. Скорость развертки около 5 гц/мин (Андерсон [11]).

Условия, которые нужно выполнять для получения неискаженной формы сигнала (отсутствие насыщения, медленное прохождение), тесно связаны с шириной наблюдаемой резонансной линии [483]. Время, затраченное на прохождение через одиночную резонансную линию, должно быть больше обратной величины ширины линии (выраженной в единицах круговой частоты); другими словами, скорость развертки должна уменьшаться прямо пропорционально квадрату ширины линии [19]. Так как ширина резонансной линии протонов в жидкостях обычно составляет около 0,1 гц, то скорость развертки в этом случае должна быть

несколько выше необходимого для наблюдения резонанса, а затем уменьшают до получения резонансного значения напряженности поля. Этот цикл повторяют несколько раз. После такой предварительной подготовки образец помещают в область поля с наилучшей однородностью. Достигнутую таким путем однородность поля контролируют по длительности существования затухающих колебаний после резонансного сигнала, пройденного за достаточно короткий отрезок времени (раздел 3-6). Чем дольше существуют переходные процессы («звон»), тем более однородно поле в объеме образца.

Скорость развертки и насыщение. Развертка магнитного поля осуществляется пилообразным током высокой линейности, протекающим через вспомогательные катушки. Размеры этих катушек обычно связаны соотношением Гельмгольца (радиус катушек равен расстоянию между ними). Горизонтальную развертку луча осциллографа производит тот же генератор низкочастотных колебаний, который осуществляет развертку магнитного поля.

меньше $2 \cdot 10^{-5}$ гс/сек. Кроме того, скорость развертки следует выбирать достаточно малой, чтобы свести к минимуму переходные процессы (раздел 3-6).

Во избежание насыщения в случае узких линий при медленном прохождении амплитуда высокочастотного поля H_1 должна быть меньше $\Delta\omega/|\gamma|$ (раздел 3-4). На рис. 20 показано, насколько сильное влияние на спектр ЯМР [11] может оказывать применение слишком больших значений H_1 . Насыщения при больших значениях H_1 можно избежать, повысив скорость развертки. Конечно, этот способ применим при условии, что сопутствующие переходные процессы не мешают измерениям.

6. ЯМР спектрометры высокого разрешения. В последней части этого раздела рассмотрим некоторые типы спектрометров высокого разрешения, причем основное внимание обратим на те особенности, которые отличают их от спектрометров с обычными мостовыми и индукционными схемами, рассмотренных в разделах 4-2 и 4-3. В дальнейшем условимся называть спектрометрами высокого разрешения спектрометры, способные разрешить внутренний химический сдвиг протонов. Ниже при описании спектрометров в основном соблюдается хронологический порядок их создания.

Спектрометры со скрещенными катушками. Первый прибор, способный разрешать три линии в спектре этилового спирта, был создан Арнольдом, Дарматти и Паккардом [21], а также Паккардом и Арнольдом [317]. Позднее Арнольд [19, 20] усовершенствовал эту установку. Спектрометр Арнольда имеет пробник со скрещенными катушками (раздел 4-3). Поле необходимой однородности и стабильности создается постоянным магнитом. Блок-схема спектрометра представлена на рис. 21. Напряженность поля магнита — около 7000 гс, диаметр полюсных наконечников — 318 мм, длина воздушного зазора — 38,2 мм. Предусилитель собран по схеме «общий катод — общая сетка» [453]. Индукционный пробник собран в основном из деталей, имеющих цилиндрическую симметрию относительно оси y (направление оси приемной катушки). В пробнике применены отдельные регулировки для настройки на сигнал u или v . Предусмотрена возможность быстрого вращения ампулы с образцом при помощи воздушной турбины. На этом спектрометре достигнуто разрешение около $1 \cdot 10^{-8}$.

Промышленные спектрометры высокого разрешения изготовляются фирмой «Varian» (США). В этих приборах применены пробники со скрещенными катушками и электромагниты со стабилизированными источниками питания. Рабочая напряженность поля магнита может быть доведена до 14 200 гс. Высоко-

частотная часть спектрометра позволяет наблюдать магнитный резонанс протонов при 30, 40 или 60 МГц, а ядер фтора — при 30, 40 или 55 МГц. Магнитный резонанс других ядер можно наблюдать после замены соответствующих высокочастотных блоков.

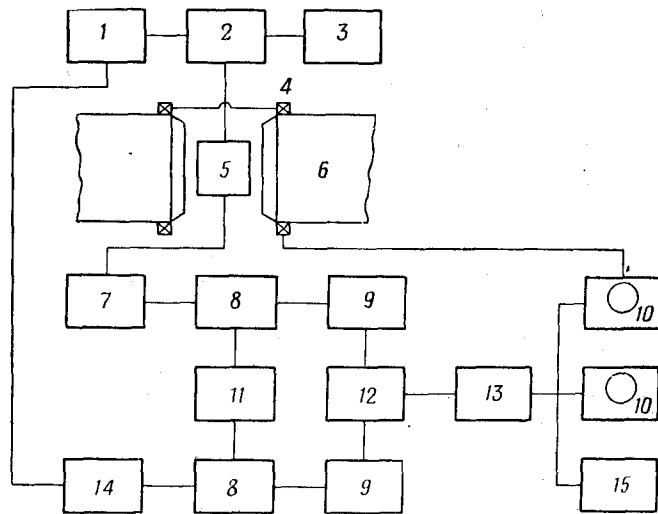


Рис. 21. Блок-схема индукционного спектрометра Арнольда [19, 20].

1 — фазовращатель (30,5 МГц); 2 — усилитель (30,5 МГц); 3 — высокостабильный генератор (7,625 МГц); 4 — модуляционные катушки; 5 — пробник; 6 — магнит; 7 — предусилитель высокой частоты (30,5 МГц); 8 — смеситель; 9 — усилитель промежуточной частоты (3,7 МГц); 10 — осциллограф; 11 — гетеродин (26,8 МГц); 12 — фазовый детектор; 13 — фильтр нижних частот; 14 — усилитель высокой частоты (30,5 МГц); 15 — самописец.

Блок-схема спектрометра фирмы «Varian», внешний вид которого показан на рис. 22, совпадает с блок-схемой спектрометра Арнольда (рис. 21). Индукционный пробник, конструкция которого показана на рис. 23, состоит из передающей и приемной катушек, приспособлений для настройки на сигнал u или v , переменного конденсатора для настройки приемной катушки, предусилителя, катушек для развертки магнитного поля и воздушной турбинки для вращения образца. Пробник снабжен набором взаимозаменяемых приемных катушек различных размеров, что позволяет работать с образцами, внешний диаметр которых может достигать 15 мм. После введения нужного уровня несущего сигнала приемную катушку настраивают в резонанс переменным конденсатором. Затем при помощи u - и v -настроек доби-

ваются практически полной компенсации, что соответствует отсутствию несущего сигнала. Теперь, чтобы иметь возможность наблюдать u - или v -сигнал магнитного резонанса, нарушают компенсацию при помощи u - или v -настройки, т. е. вводят опорное напряжение соответствующей фазы (рис. 24). В комплект спектрометра входит стабилизатор поля как дополнение ко всем

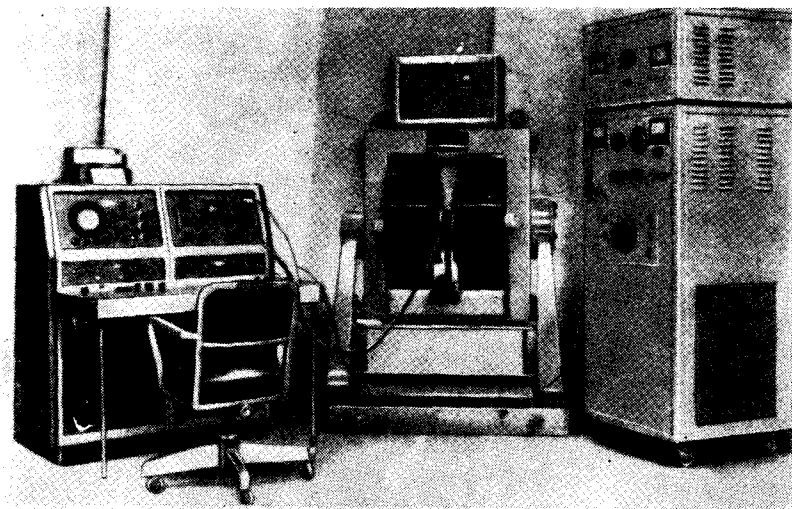


Рис. 22. Спектрометр высокого разрешения фирмы «Varian» (диаметр полюсных наконечников магнита 305 мм).

магнитам с диаметром полюсных наконечников 305 мм и системам питания фирмы «Varian». Датчиком стабилизатора служит катушка, надетая на полюсный наконечник. При малых изменениях поля в ней индуцируется напряжение, которое затем интегрируется, усиливается и подается на другую катушку (тоже надетую на полюсный наконечник) так, чтобы скомпенсировать эти изменения поля. Краткое описание схем стабилизаторов можно найти в статьях Ллойда [252] и Дика [117].

Исследования на этом спектрометре можно производить с образцами объемом от 5 см³ до долей кубического сантиметра. В последнем случае можно достигнуть разрешений около $1 \cdot 10^{-8}$ *.

* Такое разрешение достигнуто для эффективного объема образца (объема, ограниченного высотой приемной катушки), примерно равного 20 мм³. — Прим. перев.

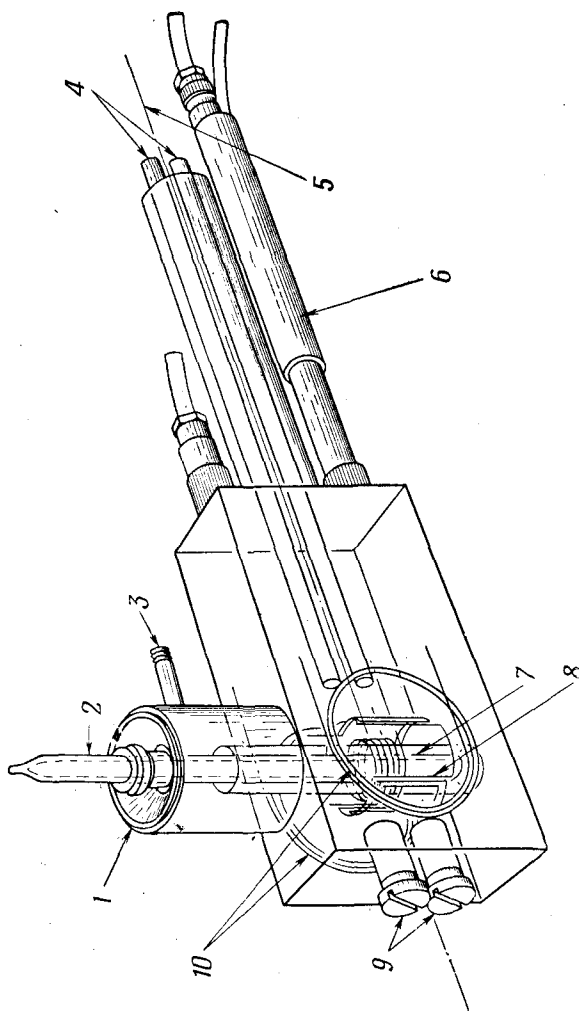
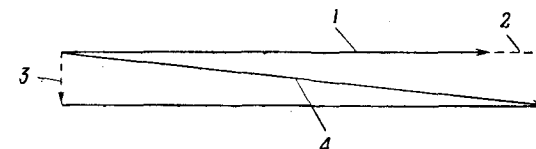


Рис. 23. Схематический чертеж пробника фирмы «Varian».

1 — воздушная турбинка; 2 — ампула с образцом; 3 — вход для скатого воздуха; 4 — тонкая настройка; 5 — продольная ось; 6 — предусилитель высокой частоты; 7 — приемная катушка на съемном каркасе; 8 — половина передающей катушки; 9 — грубая настройка; 10 — модульные катушки.

Второй тип промышленного спектрометра изготавливает фирма «Trüb, Täuber and Co» (Швейцария). По существу, это промышленный вариант прибора, разработанного Примасом и Гюнтхардом [348, 349]. В спектрометре применены пробник со скрещенными катушками и постоянный магнит с напряженностью поля 6000 гс и однородностью $1 \cdot 10^{-7}$. Для достижения более высокой однородности поля применены специальные токовые шиммирующие катушки, расположенные на поверхности полюсных наконечников [350]. Высокая стабильность поля достигнута применением стабилизатора поля [351], который служит для подавления влияния полей рассеяния и изменений температуры магнита. Как быстрые, так и медленные флуктуации магнитного поля индуцируют напряжение в приемной катушке стабилизатора. После усиления это напряжение управляет интегрирую-

Рис. 24. Подавление u -компоненты вектора ядерной намагниченности сильным несущим сигналом в фазе с v -компонентой.

1 — опорный сигнал для компоненты v ; 2 — v -сигнал; 3 — u -сигнал; 4 — сигнал на приемной катушке.

щей системой с обратной связью, которая с высокой степенью точности компенсирует флуктуации поля. Задающий высокочастотный генератор, собранный по несколько видоизмененной схеме Клаппа — Гури [93, 146], имеет стабильность частоты около $1 \cdot 10^{-9}$. Поперечный разрез индукционного пробника этого спектрометра показан на рис. 25. В отличие от других индукционных пробников, обычно применяемых в спектрометрах на скрещенных катушках, в этой конструкции отсутствуют «лопатка» и виток Уивера (раздел 4-3). Четыре передающие катушки, намотанные на кольцо из органического стекла, соединены между собой так, что результирующее высокочастотное поле направлено примерно под прямым углом к оси приемной катушки. Вращением кольца можно добиться почти точной ортогональности. Дальнейшую компенсацию наводимого в приемной катушке напряжения производят электрически при помощи высокочастотного моста. При этом, в отличие от обычных методов выделения определенного вида сигнала ЯМР, в описываемом спектрометре остаточное напряжение в приемной катушке компенсировано до уровня значительно ниже напряжения резонансного сигнала, а выбор сигнала производят при помощи фазового

детектора. Принципиальные схемы электрической компенсации, каскадного предусилителя и фазового детектора приведены в статье Примаса и Гюнтхарда [349]. Внешний вид спектрометра показан на рис. 26.

Ампулы для образцов представляют собой стеклянные стержни диаметром 3 мм, имеющие внутри сферическую полость диаметром от 1 до 2,5 мм. Исследуемое вещество вводят в сферическую полость через капилляр диаметром 0,1 мм. Для вращения

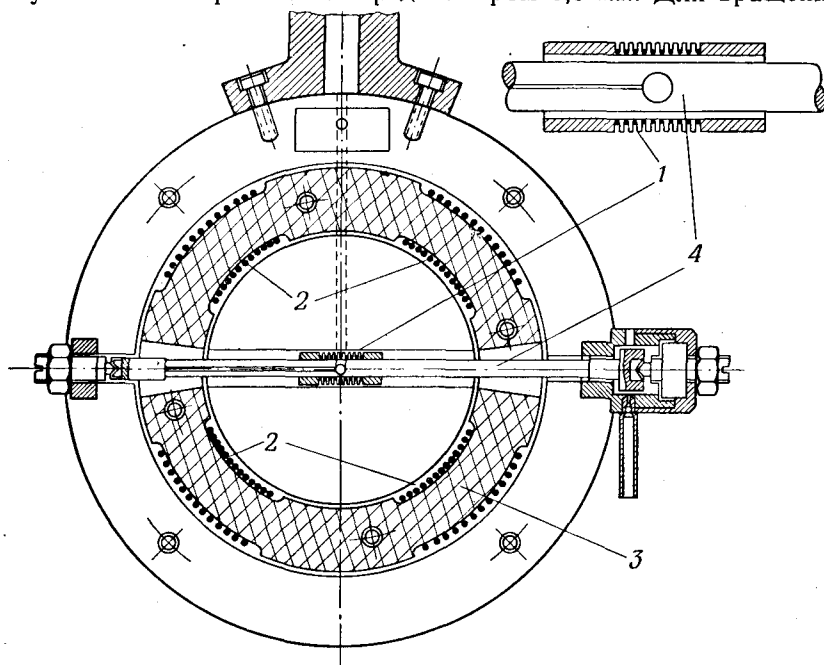


Рис. 25. Поперечный разрез индукционного пробника (Примас и Гюнтхард [349]).

1 — приемная катушка; 2 — передающие катушки; 3 — кольцо из органического стекла; 4 — стеклянная ампула для образца.

образца применена воздушная турбинка. Спектрометр обеспечивает регистрацию спектров с разрешением $1 \cdot 10^{-8}$.

Батдорф [31] сконструировал индукционный спектрометр с электромагнитом. Резонансная частота взята равной 30 Мгц. В качестве датчика сигналов ЯМР применен пробник со скрещенными катушками фирмы «Varian». Вращение образца позволило получить разрешение около $1 \cdot 10^{-7}$.

Усовершенствованный спектрометр с высокой стабильностью разработан Бейкером и Бердом [28]. Для создания постоянного

магнитного поля применен электромагнит фирмы «Varian». Флуктуации магнитного поля вызывают сигнал ошибки, датчиком которой служит второй ЯМР пробник. Сигнал ошибки управляет частотой задающего высокочастотного генератора. Поэтому условие резонанса соблюдается с достаточной степенью точности как для больших, так и для малых отрезков времени.

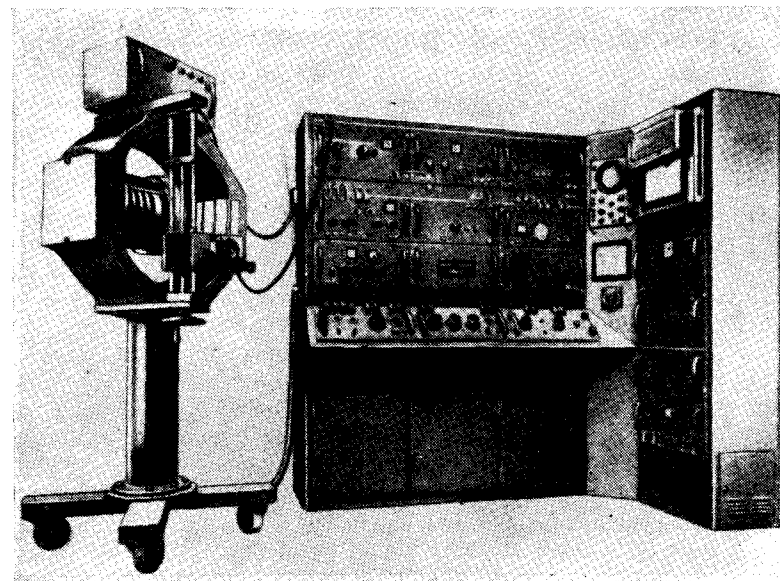


Рис. 26. ЯМР спектрометр высокого разрешения фирмы «Trüb, Tücher and Co».

Этот же генератор служит в качестве задающего для измерительного пробника. Следовательно, условие резонанса также соблюдается и для исследуемого образца. Этот метод стабилизации обеспечивает более высокую степень стабильности по сравнению с методом, применяемым в спектрометрах фирмы «Varian».

Однокатушечные спектрометры. Все упомянутые выше спектрометры имеют индукционные пробники. Первый однокатушечный спектрометр высокого разрешения с мостовой схемой был создан Гутовским и Гофманом [159]. Как обычно, магнитное поле было модулировано, а значение высокой частоты оставалось постоянным. Резонансные линии от двух образцов регистрировались или одновременно на двухлучевом осциллографе или поочередно при помощи ручного переключения на однолу-

зонансного сигнала от одинакового числа ядер различных типов. Результаты такого расчета приведены в четвертой и пятой колонках таблицы свойств ядер (приложение А). За единицу принята амплитуда сигнала протонов. Резонансная частота ω_0 вычислена для напряженности поля 10 000 гс. Из таблицы следует, что протоны обладают самым сильным сигналом по сравнению с другими ядрами. При исследовании резонанса большинства других ядер (кроме F^{19} и H^2) приходится брать значительно большие объемы образцов, чтобы получить амплитуду сигнала, сравнимую с протонным. Но увеличение объема ведет к значительному расширению резонансной линии вследствие увеличения величины неоднородности поля в объеме образца и, следовательно, к потере разрешения. Однако для таких ядер химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия имеют значительно большие величины, чем для протонов. Следовательно, высокого разрешения для таких ядер можно достигнуть при менее жестких условиях. Приведенное выше рассмотрение относительных амплитуд сигналов ЯМР верно, конечно, только при достаточно слабом, не создающем насыщения высокочастотном поле. Кроме того, для ядер со спином $I > 1$ могут возникнуть дополнительные осложнения, так как квадрупольный механизм релаксации (см. разделы 5-4 и 9-2) сильно сокращает время релаксации T_2 .

Для успешного получения спектра ЯМР высокого разрешения любого соединения образец должен представлять собой чистую жидкость или раствор в соответствующем растворителе. Резонансный сигнал растворителя не должен накладываться на сигналы исследуемого вещества. При исследованиях протонного резонанса часто применяют в качестве растворителей CCl_4 , CS_2 и дейтерированные соединения. Высокая вязкость образцов приводит к расширению резонансных линий. Растворением или повышением температуры можно уменьшить вязкость и тем самым уменьшить ширину линии. Довольно часто твердые вещества с относительно высокой температурой плавления недостаточно хорошо растворимы, что затрудняет получение удовлетворительной интенсивности резонансных сигналов. В этом случае обычно прибегают к нагреванию образца для повышения растворимости или к плавлению чистого вещества. Для достижения необходимой интенсивности резонансных сигналов можно увеличивать объем образца, если допустима небольшая потеря разрешения. Это необходимо также при изучении влияния степени разведения раствора, когда приходится исследовать спектры растворов с очень малой концентрацией исследуемого вещества. Если ширина сигнала достаточно мала, то на рассмотренных выше условиях можно наблюдать сигналы протонного резонанса от об-

разцов, представляющих собой раствор с концентрацией исследуемого соединения до 0,5 мол. %, помещенных в цилиндрическую ампулу с внешним диаметром от 5 до 8 мм. Если в молекуле исследуемого соединения содержатся два и более эквивалентных протонов, то можно изучать растворы с соответственно меньшими концентрациями.

Летучие соединения можно исследовать в газообразном состоянии. Для получения удовлетворительной интенсивности сигнала газ должен находиться под повышенным давлением. Давление газа в цилиндрической ампуле с внешним диаметром 5 мм и внутренним 3 мм может быть безопасно доведено до 20 атм. При изучении газообразной фазы веществ с критической температурой выше комнатной необходимо нагревание образца для получения ненасыщенного пара.

При снятии спектров большого количества соединений образцы обычно помещают в цилиндрические стеклянные ампулы, хотя некоторые исследователи [20, 349] применяли сферические ампулы. Сферическая форма образца более точно воспроизводит идеальную лоренцевскую полость и освобождает от необходимости введения в результаты измерений поправки на форму образца (раздел 4-9). В то же время желательно иметь длину цилиндрического образца много больше его диаметра, чтобы образец по форме был значительно ближе к «бесконечному» цилиндру, чем приемная катушка. Если диаметр образца лишь немного меньше диаметра высокочастотной катушки, то длина образца должна быть по крайней мере в 5 раз больше его диаметра [120]. Однако не всегда можно осуществить в эксперименте такое соотношение, в частности, при применении образцов большого диаметра. Тем не менее обычно ошибка, вносимая размерами образца, лежит в пределах точности эксперимента.

Из сказанного выше ясно, что при одинаковом коэффициенте заполнения данной приемной катушки общий объем образца меньше в случае сферической ампулы, так как значительная часть цилиндрического образца находится вне поля катушки. Это следует иметь в виду, когда в распоряжении имеется лишь малое количество исследуемого вещества.

6. Механическое вращение образца. Как было упомянуто выше, одной из причин, ограничивающих разрешение, является неоднородность внешнего магнитного поля. Блох [51] указал на сравнительно простой способ улучшения эффективной однородности поля путем механического перемещения исследуемого образца. Предположим, что напряженность внешнего магнитного поля изменяется в объеме образца на величину ΔH . Пусть данная молекула, участвуя в непрерывном макроскопическом дви-

жении вещества, в течение интервала времени t перемещается на такое расстояние, при котором магнитное поле изменяется именно на величину ΔH . При ускорении движения, т. е. при уменьшении интервала времени t , получается, что ядра в молекуле как бы подвергаются воздействию поля средней величины. Этот эффект начинает проявляться при

$$t \approx \frac{1}{\gamma \Delta H}. \quad (4-1)$$

Следовательно, для протонов при величине ΔH порядка 10^{-3} гс время t должно быть порядка $1/4$ сек, что соответствует скоростям, легко достижимым при механическом вращении образца. Влияние такого вращения на резонансный сигнал, показанное впервые Андерсоном и Арнольдом [12], поразительно. При вращении сферического образца воды диаметром 4,8 мм вокруг оси приемной катушки (ось y) они получили уменьшение ширины резонансной линии в 17 раз и увеличение амплитуды в 7 раз. Напряженность поля постоянного магнита была равна 7000 гс, неоднородность поля в объеме образца 10^{-3} гс. Уменьшение ширины линии они наблюдали при скоростях вращения* выше 10 об/сек, что довольно хорошо согласуется с уравнением (4-1). Следует отметить, что вращение образца приведенным выше способом производит усреднение поля лишь по коаксиальным окружностям в плоскости, перпендикулярной оси y , но не усредняет поле вдоль этой оси. Пока не разработано простого механического способа для усреднения неоднородности поля вдоль оси y .

Проще всего вращать образец при помощи воздушной турбинки. Пробник фирмы «Varian» (рис. 23) снабжен таким устройством для вращения стеклянной ампулы (внешний диаметр 5 мм) с образцом. Часто необходимо применять ампулы большего или меньшего диаметра. Приспособление, чертеж которого представлен на рис. 28, позволяет вращать ампулы с внешним диаметром до 12 мм. Это приспособление предназначено для помещения внутрь приемной катушки (внутренний диаметр катушки 15 мм) пробника фирмы «Varian». Коэффициент заполнения для ампул меньшего диаметра несколько уменьшается, но практически это не имеет большого значения.

При некоторых конфигурациях градиента магнитного поля вращение образца вызывает амплитудную модуляцию поля, что приводит к появлению боковых сигналов по обеим сторонам резонансной линии. Расстояние между первым боковым сигна-

* Каплан [211а] показал, что периодическое вращение образца более эффективно уменьшает ширину линии, чем беспорядочное движение.

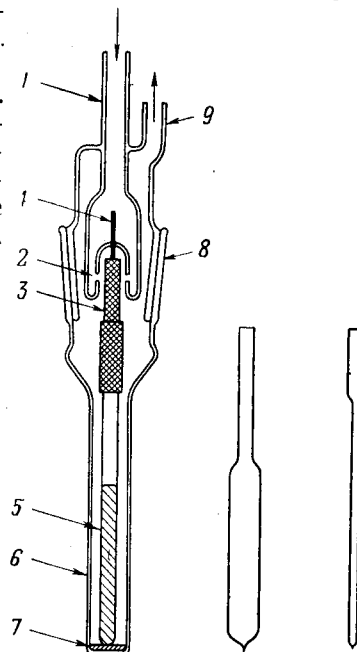
лом и основным равно частоте вращения образца, которая обычно лежит в диапазоне звуковых частот. При увеличении скорости вращения интенсивность боковых сигналов уменьшается, а расстояние от основного сигнала увеличивается. Этим способом можно легко обнаружить паразитные сигналы в наблюдаемом спектре. Анализ модуляционных эффектов, вызванных вращением образца, выполнили Вильямс и Гутковский [465] и Хальбах [180].

в. Термостатирование образца.

Для получения нужных результатов методом ЯМР очень часто необходимы спектры, снятые при разных температурах образца. Вообще говоря, однокатушечный пробник

Рис. 28. Воздушная турбинка для вращения ампул различных размеров.

Стеклянная трубка 1 служит для ввода сжатого воздуха. На ее конце расположены пять тангенциальных отверстий 2, служащих соплами турбинки. Обработанная на станке нейлоновая роторная головка 3 плотно надета на ампулу с образцом. Вольфрамовый стержень 4 диаметром 1 мм укреплен в центре роторной головки. Стержень входит в отверстие в стеклянной трубке, которое служит верхним подшипником. В стеклянную ампулу 5 помещен образец (на рисунке показана ампула с внешним диаметром 5 мм. Справа показаны ампулы с большим и меньшим внешним диаметром). Небольшой стеклянный выступ на нижнем конце ампулы центрирован на токарном станке. Вместе с тефлоновым диском 7 он образует нижний подшипник. Стеклянная трубка 6 (внешний диаметр 15 мм) выравнивается шлифом 8. Отработанный воздух выходит из отверстия 9.



ЯМР может быть снабжен относительно более простым устройством для термостатирования образца в необходимом диапазоне температур, чем индукционный. Так как такой пробник не содержит приспособлений для настройки и, следовательно, может быть простым и прочным, то при помощи соответствующего криостата можно менять температуру всего устройства. Криостат такого типа, конструкция которого предложена Гутковским, Мейером и Мак-Клуром [170], позволяет изменять температуру образца от -190° до $+225^\circ$. Те же авторы предложили другое устройство для изменения температуры, в котором приемная катушка вместе с образцом заключена в П-образный медный блок с прикрепленным к нему медным стержнем. Этот стержень электрически, но не термически, изолирован от медного блока. Изменяя глубину погружения стержня в жидкий азот, можно менять температуру образца от

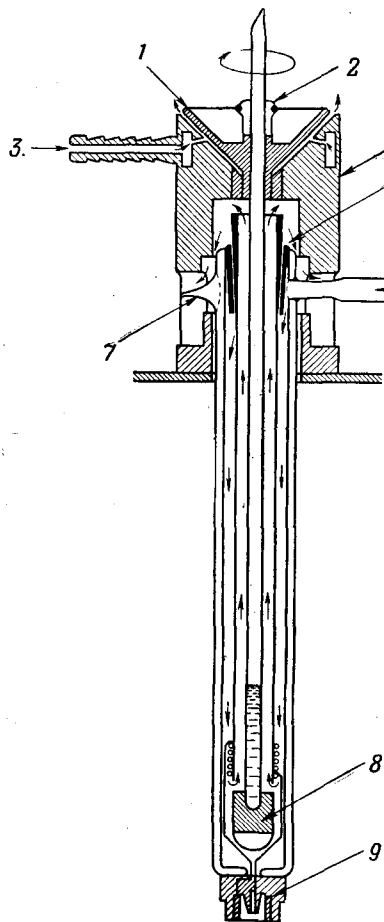
—30° до —120°. Мулай [293] пользовался более тщательно разработанным криостатом, который позволяет производить измерения при температурах от —196° до +327°. Вращение образца во всех рассмотренных выше устройствах хотя и не было предусмотрено, но может быть осуществлено после соответствующих изменений.

Если применяется пробник со скрещенными катушками, нецелесообразно менять температуру всего пробника ввиду его более сложной конструкции и необходимости соответствующей балансировки. Поэтому размеры устройства для термостатирования образца в этом случае ограничены пространством внутри приемной катушки. Некоторая экономия пространства может быть достигнута, если термостат сконструировать в виде небольшой тонкостенной трубки Дьюара, а приемную катушку намотать на внешней стороне внутренней стенки этой трубки. Перед помещением в трубку Дьюара образец охлаждают или нагревают до нужной температуры. Такое устройство имеет ряд очевидных недостатков, хотя его и можно применять для исследований, не требующих вращения образца. Для измерений при температурах выше комнатной Шулер и Робертс [424] разработали

Рис. 29. Термостатирующее устройство для высоких температур. Применено в ЯМР спектрометре фирмы «Varian» (Шулер и Робертс [424]).

1 — ротор; 2 — зажимной патрон; 3 — сжатый воздух; 4 — воздушная турбинка; 5 — соединение на шлифе; 6 — нагретый воздух; 7 — отпай; 8 — гефолоновая чашка; 9 — коаксиальный разъем.

более совершенное устройство, показанное на рис. 29. Приемная катушка намотана на стеклянной трубке, которая



удерживается шлифом в ее верхней части внутри небольшого сосуда Дьюара с внешним диаметром около 18 мм. Сосуд Дьюара помещен внутри пробника ЯМР спектрометра. Устройство термостата допускает вращение ампул с внешним диаметром

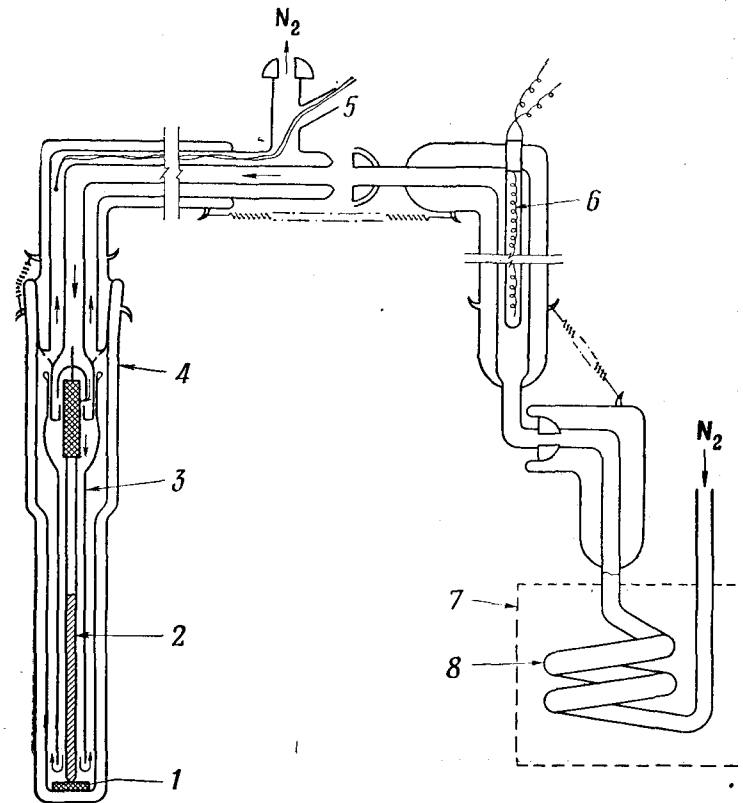


Рис. 30. Термостатирующее устройство для низких и высоких температур.

1 — тефлоновый подшипник; 2 — ампула с образцом; 3 — тонкостенная стеклянная трубка; 4 — сосуд Дьюара; 5 — термопара; 6 — нагреватель; 7 — сосуд с охлаждающим веществом; 8 — спираль из медной трубки.

до 5 мм при помощи воздушной турбинки, изображенной на рис. 23. Поток воздуха нужной температуры направляют вниз (между внутренней стенкой сосуда Дьюара и стеклянной трубкой), вокруг нижнего конца приемной катушки и вверх вдоль вращающейся ампулы с образцом. Измерение температуры производят небольшой термопарой, помещенной в потоке воздуха

несколько выше приемной катушки. Термостатирующее устройство позволяет производить измерения при температуре до 170° . Для достижения более высоких температур (до 300°) необходимо применение подводящих трубок из эпоксидной смолы. Однако этот термостат не вполне пригоден для создания низких температур. Усовершенствованный термостат, выпускаемый фирмой «Varian», позволяет получать температуры от -60° до $+200^{\circ}$.

На рис. 30 изображен другой вариант термостатирующего устройства, который применен авторами в ЯМР спектрометре фирмы «Varian» для исследований в диапазоне температур от -150° до $+300^{\circ}$. Термостат помещен в приемную катушку с внутренним диаметром 15 мм и может быть заменен приспособлением, изображенным на рис. 28 для вращения образца без термостатирования (т. е. при комнатной температуре). По существу, термостатирующее устройство состоит из этого приспособления для вращения образца, помещенного в сосуд Дьюара, что видно из рис. 30. Дополнительно к статору воздушной турбины на шлифе прикреплена тонкостенная стеклянная трубка, немного не достающая до дна сосуда Дьюара. Эта трубка служит для направления потока газа (который также осуществляет и вращение образца) вдоль всей длины ампулы с образцом. Этим достигнуто поддержание одинаковой температуры во всем объеме образца. При работе термостатирующего устройства регулируемый поток газообразного азота проходит в зависимости от нужной температуры или через теплообменник, наполненный жидким азотом, или через нагреватель. Как и в устройстве, изображенном на рис. 29, здесь могут быть применены ампулы с внешним диаметром 5 мм и менее.

4-7. ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Для всесторонней интерпретации спектров ЯМР необходимо знать как относительные расстояния между компонентами, так и их относительные интенсивности. Для измерения этих величин разработан ряд экспериментальных методов.

а. Измерение расстояний между сигналами. Для измерения относительных расстояний между компонентами спектра наиболее удобен так называемый метод боковых сигналов, предложенный в 1951 г. Арнольдом и Паккардом [22]. Если магнитное поле, которое действует на образец, модулировать со звуковой частотой на небольшую глубину, то по обе стороны от резонанс-

ного спектра возникают боковые спектры. Расстояние между первым боковым сигналом и основной резонансной линией равно частоте модуляции. При увеличении амплитуды звуковой модуляции появляются боковые сигналы, соответствующие более высоким гармоникам звуковой частоты. Арнольд [19] наблюдал аналогичный эффект при модуляции высокочастотного напряжения, подаваемого на передающую катушку индукционного пробника. Теоретический анализ влияния модуляции поля проведен несколькими авторами [427, 82, 507]. Еще ранее подобные эффекты были рассмотрены Карплусом [214] для модуляции частоты линии поглощения в микроволновой спектроскопии. При механическом вращении образца также может возникнуть аналогичный модуляционный эффект [12, 465].

Пример практического применения метода звуковой модуляции показан на рис. 31. Спектр протонного резонанса уксусной кислоты (а) состоит из двух компонент: А, принадлежащей протону в группе ОН, и в три раза более интенсивной В, принадлежащей протонам метильной группы. При модуляции поля с частотой 105 гц возникает спектр, представленный на рис. 31, б. Боковые сигналы соответствующих компонент, обозначенные А' и В', отстоят от основной линии на 105 гц. При увеличении частоты модуляции это расстояние будет расти. При некотором значении частоты боковой сигнал В' точно совпадет с основной линией А (и, следовательно, А' с В). Это значение точно равно расстоянию между сигналами А и В, выраженному в единицах частоты. Если сигналы достаточно узки и имеют хорошее отношение сигнал/шум, то точность измерений этим способом равна 1 гц и менее. Следовательно, стабильность частоты модуляции должна быть достаточно высока. Как показано на рис. 31, в, при увеличении амплитуды звуковой модуляции интенсивность боковых сигналов растет, боковые сигналы высших гармоник становятся более ясно выраженными, но интенсивность основных линий А и В падает.

Рассмотренный выше простой метод пригоден лишь для измерения расстояний между достаточно хорошо разрешенными компонентами. Если же спектр состоит из группы близко расположенных линий, то этот способ трудно применять из-за возникающих искажений. В этом случае необходимо иметь в спектре дополнительную опорную линию (раздел 4-8). Совмещая боковой сигнал от этой линии поочередно с каждой разрешенной компонентой спектра, можно определить расстояния между ними. Однако часто более удобен следующий способ. Частоту и амплитуду звуковой модуляции подбирают так, чтобы были ясно видны боковые сигналы. Затем производят запись спектра вместе с боковыми сигналами на ленту самопишущего прибора

(или фотографирование спектра с экрана осциллографа). После этого при помощи простой линейной интерполяции записи определяют расстояния между компонентами спектра. Если передвижение ленты осуществляет синхронный электромотор, то точность такого метода зависит от стабильности магнитного поля,

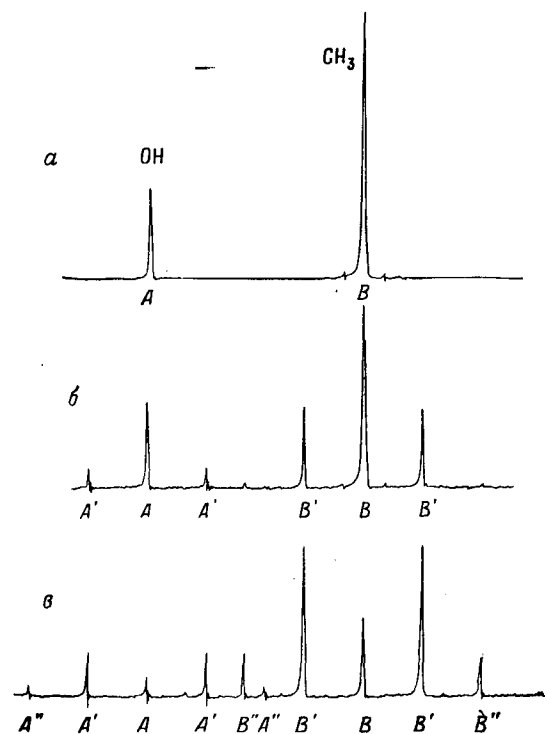


Рис. 31. Влияние модуляции поля на спектр протонного резонанса уксусной кислоты.

a — модуляция отсутствует; *b* — частота модуляции 105 гц; *в* — то же, что и в случае *b*, но с увеличенной амплитудой модуляции. Спектр зарегистрирован при фиксированной частоте 40 Мгц. Расстояние между сигналами гидроксильной и метильной групп равно 388 гц.

постоянства скорости развертки и линейности развертки. Если в спектре есть по крайней мере две интенсивные линии, то желательно проверить полученный результат, измерив расстояние между ними обычным методом боковых сигналов.

Расстояния между близкими компонентами спектра можно измерять при помощи так называемого метода биений переходных процессов. Метод основан на появлении затухающих коле-

баний после быстрого прохождения через резонансный сигнал. Как было показано в разделе 3-6, одиночный узкий сигнал сопровождается колебаниями, затухающими во времени по экспоненциальному закону. Если же резонансный сигнал состоит из двух или более близких компонент, расположенных на одинаковом расстоянии одна от другой, то затухающие колебания от отдельных компонент наложатся и образуют картину биений [35]. Как было показано в разделе 3-6, при расстоянии между

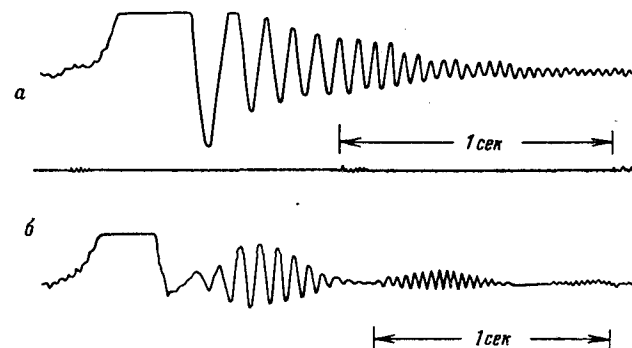


Рис. 32. Переходные процессы ЯМР сигнала (Рейлли [379]). Одновременно зарегистрированные метки времени показаны на средней осциллограмме.

a — затухающие колебания после прохождения через узкий одиночный сигнал группы CF_3 в CF_3COOH ; *b* — биения затухающих колебаний после прохождения через триплетный сигнал группы CF_3 в $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH}$.

компонентами J (в герцах) время между появлением соседних максимумов равно $1/J$ сек. Этот метод применяли Глик и Ботнер-Бай [143], а также Рейлли [379] для измерения расстояний в спиновых мультиплетах. Точность измерений этим методом не зависит от скорости развертки и ее линейности. Расстояние между близкими линиями может быть измерено с точностью $\pm 0,1$ гц. В некоторых случаях метод может быть применен для измерения расстояний в мультиплетах, разрешение которых недостаточно для непосредственных измерений. На рис. 32, взятом из статьи Рейлли [379], показаны переходные процессы, возникающие при быстром прохождении одиночного узкого сигнала (рис. 32, *a*) и сигнала, состоящего из трех компонент с одинаковым расстоянием между ними, равным 1,48 гц (рис. 32, *b*).

Метод биений очень удобен для измерения расщеплений в расположенных вдали от других линий спектра спиновых мультиплетах, компоненты которых отстоят одна от другой на одинаковом расстоянии. Кроме того, по виду огибающей переходных процессов, возникающих после прохождения линии, мож-

но судить о ее структуре: представляет ли собой она одиночную линию или мультиплет. Еще одно применение находит это явление для определения момента точного наложения бокового сигнала одной линии на основной сигнал другой. При точном совпадении двух узких сигналов затухающие колебания имеют вид, аналогичный приведенному на рис. 32, а, тогда как даже при малом отклонении от точного наложения возникают биения затухающего характера.

б. Измерение интенсивности сигнала. Для анализа спектра и окончательного установления принадлежности резонансных линий определенным ядрам в молекуле необходимо знать относительные интенсивности компонент спектра. Если спектр хорошо разрешен, то отношения интенсивностей компонент соответствуют отношениям чисел резонирующих ядер. Это особенно важно для структурных химических исследований и количественного анализа (гл. 19).

Интенсивность можно определить измерением или площади линии поглощения, или ее амплитуды. Зависимость этих параметров от амплитуды высокочастотного поля H_1 и времен релаксации уже была теоретически рассмотрена в разделе 3-5. В случае слабого высокочастотного поля (насыщение отсутствует) более близкий к истине результат достигается измерением площади. Сопоставлять амплитуды в этом случае можно только для линий одинаковой ширины (одинаковое T_2). При применении сильного высокочастотного поля, которое может потребоваться при наблюдении слабых сигналов, результаты сравнения площадей зависят от T_1 и T_2 (уравнение 3-80а). В этом случае лучше измерять амплитуды сигналов, так как при стремлении H_1 к бесконечности площадь сигнала стремится к конечному пределу, в то время как амплитуда сигнала стремится к нулю (уравнение 3-80б).

Площадь можно измерять любым способом из обычно применяемых в спектроскопии. Однако в настоящее время эти измерения не могут быть проведены с такой же степенью точности, как измерения расстояния между сигналами. Ошибка при измерении площадей широких линий и сигналов с плохим отношением сигнал/шум составляет около 10% и более. Ошибка значительно меньше для сильных узких сигналов. При регистрации спектра с целью определения интенсивностей его компонент необходимо принять предосторожности для предотвращения перекрестных процессов и искажений, которые могут возникать как в усилителе, так и вследствие нелинейности развертки и самопроизвольного дрейфа магнитного поля. Во всех случаях, где это возможно, следует избегать насыщения.

4-8. ОПОРНЫЕ СИГНАЛЫ

Анализ положения резонансной линии в спектре позволяет получить некоторые сведения об электронной и химической структуре молекулы, а также при определенных условиях о ее молекулярном окружении. Положение линии при фиксированной частоте определяется резонансной напряженностью магнитного поля. Однако практически невозможно измерять абсолютные значения напряженности с точностью, сравнимой с расстояниями между отдельными компонентами спектра. Для протонов в поле 10 000 гс резонансные значения напряженности для отдельных сигналов различаются, как правило, примерно на 10 мкс, т. е. на 1 м. д. (миллионная доля). Разницу такого порядка можно тем не менее точно измерить методами, описанными в разделе 4-7. Так как обычно исследователей интересует только разность напряженностей резонансных полей двух сигналов, то не обязательно определять их абсолютные величины.

Для измерения разности напряженностей резонансных полей*, т. е. расстояний между сигналами, принадлежащими разным ядрам одной и той же молекулы, применяют способы, изложенные в предыдущем разделе. В этом случае положение компонент можно относить к любой линии спектра, выбранной за опорную. Если же нужно сравнивать резонансные поля сигналов от разных молекул или от одной и той же молекулы, но в разных средах, то положение всех сигналов нужно измерять относительно одного и того же опорного сигнала. В качестве такого опорного сигнала удобно брать узкий сигнал, достаточно удаленный от других линий спектра. В разделе 5-1 приведены названия нескольких жидких веществ (эталонных), сигналами которых можно пользоваться как опорными.

а. Внутренние эталоны. Опорный сигнал обязательно должен быть зарегистрирован одновременно со спектром исследуемого вещества. Тогда расстояния между опорным сигналом и отдельными компонентами спектра можно измерить методом боковых сигналов (раздел 4-7). В некоторых случаях достаточно добавить в исследуемое вещество небольшое количество эталонной жидкости (внутренний эталон). При исследованиях спектров растворов в качестве опорного сигнала можно пользоваться сигналом растворителя. Преимущество применения внутренних эталонов заключается в отсутствии необходимости введения поправки на объемную восприимчивость образца (раздел 4-9).

* Подразумевается, конечно, что значение высокой частоты поддерживается постоянным.

Тем не менее этот метод дает удовлетворительные результаты только в том случае, когда концентрационный эффект мал (раздел 5-3).

б. Внешние эталоны. Другой, более предпочтительный метод состоит в том, что эталонное соединение помещают отдельно от исследуемого. Это можно сделать следующим простым способом. Эталонную жидкость помещают в тонкостенный капилляр, запаивают его и помещают в ампулу с исследуемым веществом. Некоторые экспериментаторы применяли различные видоизменения этого способа. Шулер и Олдер [421], например, применяли стеклянную ампулу с тонкой поперечной стеклянной перегородкой. Эталонную жидкость запаивали в нижний отсек, а исследуемую помещали в пространстве над перегородкой. При измерениях оба отсека должны находиться внутри приемной катушки. Зиммерман и Фостер [474], а также Морин, Полетт и Хобс [290] применили коаксиальные стеклянные ампулы, причем эталонную жидкость они помещали в кольцевом пространстве между двумя стеклянными трубками.

Коаксиальные ампулы можно применять по их прямому назначению только в том случае, если применяется вращение образца. При отсутствии вращения сигнал от жидкости, заключенной в кольцевом пространстве, представляет собой широкую линию с двумя максимумами. Это происходит вследствие того, что поле, действующее на молекулы этой жидкости, неоднородно. Расстояние между двумя максимумами ΔH выражается следующей формулой [290, 381]:

$$\frac{\Delta H}{H_0} = 4\pi \left[(\chi_1 - \chi_2) \frac{a^2}{r^2} + (\chi_2 - \chi_3) \frac{b^2}{r^2} \right], \quad (4-2)$$

где H_0 — внешнее магнитное поле; χ_1 , χ_2 и χ_3 — магнитные восприимчивости единицы объема жидкости во внутренней ампуле, стекла ампулы и жидкости в кольцевом пространстве; r — средний радиус кольцевого пространства; a и b — внутренний и внешний радиусы внутреннего капилляра. Рейли, Мак-Коннел и Мейзенгеймер [381] предложили пользоваться этим явлением для измерения диамагнитной восприимчивости. Если известна геометрия ампулы, магнитная восприимчивость стекла и внутренней жидкости, то, определив расстояние между двумя максимумами ΔH , можно вычислить χ_3 . Этот метод еще более упрощается, если заменить внутреннюю ампулу стеклянным стержнем. В этом случае первое слагаемое в уравнении (4-2) отсутствует.

Вращение коаксиальной ампулы относительно ее оси усредняет поле, действующее на жидкость в кольцевом пространстве.

В этом случае возникает узкий одиночный сигнал, расположенный посередине между двумя пиками, которые наблюдаются без вращения. Зиммерман и Фостер [474] провели теоретический анализ распределения поля внутри коаксиальных трубок, заполненных образцом и эталоном. Они показали, что при вращении напряженность поля в кольцевом пространстве и во внутренней ампуле одинакова. Дефекты стеклянных ампул вызывают небольшое уширение сигнала, а наклон одной ампулы относительно другой может быть причиной смещения сигнала [474]. Детальная экспериментальная проверка этих эффектов пока не выполнена. Если имеющиеся стеклянные ампулы не имеют дефектов, то можно рекомендовать для точных измерений вращающуюся коаксиальную систему. Ампулы для этих целей выпускаются промышленностью*.

4-9. ПОПРАВКА НА ОБЪЕМНУЮ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ОБРАЗЦА

При измерениях с применением внешнего эталона нужно вводить поправку на различие объемных диамагнитных восприимчивостей эталонного соединения и исследуемого образца. Это необходимо потому, что поле, действующее на определенное ядро в цилиндрическом образце, зависит от намагничивания вещества.

Выделим внутри цилиндрического образца сферу с центром в данной молекуле. Размеры этой сферы должны быть значительно меньше размеров самого образца, но достаточно велики, чтобы ее можно было считать макроскопической. Если образец помещен в однородное магнитное поле H_0 , то на ядра, расположенные в центре сферы, действуют следующие три поля:

- 1) внешнее поле H_0 ;
- 2) поле, вызванное намагничиванием вещества в пространстве между выделенной сферой и границей образца;
- 3) поле, вызванное намагничиванием вещества внутри сферы.

Поправка на объемную восприимчивость учитывает только влияние поля (2). Поле (3) складывается из локальных внутри- и межмолекулярных полей и пока не учитывается (см. гл. 15 и 16). Вещество вне сферы можно рассматривать как тело с удельным намагничиванием, равным $\chi_v H_0$, где χ_v — магнитная восприимчивость единицы объема (для диамагнитных веществ χ_v отрицательна). Намагничивание можно представить себе в виде двойного магнитного слоя с полюсами, распределенными на поверхности сферы и на внешней поверхности цилиндра. Маг-

* «Wilma Glass Company, Landsville», N.J.

нитные полюсы, расположенные на поверхности сферы, создают внутри ее поле с напряженностью $(4\pi/3)\chi_v H_0$, а расположенные на внешней поверхности цилиндра — поле с напряженностью $-\alpha\chi_v H_0$, где α — числовой коэффициент, зависящий от формы образца. (Здесь приведены величины напряженностей полей, параллельных H_0 .) Таким образом, молекула внутри сферы находится в поле с напряженностью

$$H_0 \left[1 + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha \right) \chi_v \right]. \quad (4-3)$$

Для цилиндра с длиной, много большей радиуса, $\alpha = 2\pi$ и, следовательно, напряженность поля внутри сферы равна

$$H_{\text{сфера}} = H_0 \left(1 - \frac{2\pi}{3} \chi_v \right). \quad (4-4)$$

Таким образом, влияние намагничивания вещества в цилиндрической ампуле эквивалентно добавлению к константе экранирования величины $(2\pi/3)\chi_v$.

В самом деле, допустим, что измеряют разницу в экранировании ядер образца и эталонного соединения, помещенных в цилиндрические ампулы. Химический сдвиг, который определяется как разность констант экранирования, равен

$$\delta = \sigma - \sigma_{\text{эт}} = \frac{H - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}}, \quad (4-5)$$

где H и $H_{\text{эт}}$ — резонансные напряженности поля соответственно для ядер образца и эталона (см. также раздел 5-1). Подставляя уравнение (4-4) в уравнение (4-5), получаем

$$\delta_{\text{сфера}} = \frac{H - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_{v, \text{эт}} - \chi_v) = \delta_{\text{набл}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_{v, \text{эт}} - \chi_v). \quad (4-6)$$

Для экспериментального измерения химического сдвига обычно применяют внешний эталон и вращающуюся коаксиальную ампулу. В этом случае, а также когда эталонное вещество заключено в капилляр, помещенный в ампулу с образцом, можно пользоваться уравнением (4-6) для внесения в наблюдаемый химический сдвиг поправки на различие магнитных восприимчивостей образца и эталона. В случае применения внутреннего эталона исследуемое и эталонное вещества образуют раствор; их восприимчивости одинаковы и равны восприимчивости раствора. Поэтому второе слагаемое в правой части уравнения (4-6) равно нулю. Следовательно, наблюдаемая на опыте величина химического сдвига для цилиндрического образца равна величине, наблюдаемой для сферического. При исследовании

растворов разной концентрации с применением внешнего эталона искомая объемная восприимчивость раствора аддитивно складывается из восприимчивостей компонент раствора, умноженных на объемную долю соответствующей компоненты [уравнение (2-16)]. Значения удельных магнитных восприимчивостей некоторых соединений приведены в приложении В.

Введение поправки на объемную восприимчивость особенно важно при исследованиях протонного магнитного резонанса, для которого значения химических сдвигов малы. Лучше всего находить магнитные восприимчивости единицы объема из молярных восприимчивостей, которые можно установить даже, если нет экспериментальных данных (например, по константам Паскаля). При проведении измерений в широком диапазоне температур нужно учитывать изменения χ_v и $\chi_{v, \text{эт}}$, вызванные тепловым расширением вещества.

Если диаметр цилиндра сравним с длиной, то коэффициент $(2\pi/3)$ в уравнении (4-4) должен быть изменен. Диккинсон [120] исследовал протонные сигналы от веществ, помещенных в ампулы различной длины, но постоянного диаметра, и нашел, что смещение сигнала не зависит от длины, если длина превосходит диаметр по крайней мере в четыре раза.

Следует подчеркнуть, что поправка на объемную восприимчивость учитывает не все эффекты среды. Установлено, что молекулы, непосредственно окружающие исследуемую молекулу, влияют на положение ее резонансной линии. Эти вопросы будут подробно рассмотрены в гл. 15 и 16.

4-10. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

а. Методы непрерывного воздействия. Вообще говоря, для точного измерения времен релаксации лучше всего применять импульсные методы. Однако эти методы требуют специальной аппаратуры. Существует ряд методов с непрерывным воздействием высокочастотного магнитного поля на образец, при помощи которых можно измерять времена релаксации на обычных ЯМР спектрометрах. Здесь будут кратко рассмотрены три таких способа измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 . Применение каждого из них ограничено, но при благоприятных условиях каждый из них позволяет получить надежные результаты. Для решения частных задач в эти методы можно вносить некоторые видоизменения. Два метода, так называемый прямой и метод постепенного насыщения, разработаны Бломбергом, Перселлом и Паундом и изложены в одной из их первых работ по изучению времен релаксации [59].

Прямой метод. Преимущество этого метода заключается в простоте. Его можно применять на большинстве ЯМР спектрометров. Однако применимость метода ограничена измерением времен релаксации несколько более 1 сек. Метод состоит в следующем. Сначала наблюдают сигнал ЯМР при слабом высокочастотном поле H_1 . Затем увеличивают амплитуду поля H_1 до тех пор, пока не наступит насыщение (раздел 3-4). После этого быстро уменьшают H_1 до первоначальной величины и наблюдают восстановление амплитуды сигнала ЯМР, которое происходит по закону $1 - \exp(-t/T_1)$, что и позволяет определить величину T_1 этим методом. При проведении количественных измерений восстановление амплитуды сигнала лучше всего фотографировать с экрана осциллографа кинокамерой с известной скоростью движения кадров. Последующий анализ отдельных кадров позволит определить постоянную времени восстановления, т. е. T_1 .

Метод постепенного насыщения. Метод постепенного насыщения как бы дополняет прямой метод, так как позволяет измерять более короткие времена T_1 . Напомним (раздел 3-5), что амплитуда сигнала поглощения прямо пропорциональна мнимой части ядерной магнитной восприимчивости χ'' , которая в свою очередь зависит от фактора насыщения $(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1}$ [уравнение (3-35)]. При некоторых условиях изменение амплитуды сигнала с ростом H_1 происходит прямо пропорционально фактору насыщения. Изучая эту зависимость, можно определять величину T_1 , если известны значения H_1 и T_2 . Этим методом довольно просто можно производить относительные измерения T_1 разных веществ (резонансные сигналы которых имеют одинаковую форму) или одного вещества при разных температурах. Для калибровки такой серии измерений можно пользоваться веществом, время релаксации T_1 которого измерено другим способом. Для получения абсолютных значений T_1 методом постепенного насыщения должен быть известен коэффициент пропорциональности между напряжением выхода высокочастотного генератора и амплитудой H_1 высокочастотного поля, действующего на образец. Для вычисления этого коэффициента нужно знать геометрию и Q (добротность) приемной катушки с образцом. Достаточно тщательно выполненный расчет дает возможность измерять абсолютные значения T_1 лишь с точностью около 10—20%. Точность при относительных измерениях гораздо выше. Подробный анализ метода постепенного насыщения дан в статье Бломбергера, Перселла и Паунда [59] и в книге Эндрю [15].

Метод инверсии вектора намагниченности. Этот метод, разработанный Дрейном [124] и примененный рядом других исследователей [98, 90, 13, 300, 477, 484], предназначен для индукционных ЯМР спектрометров и состоит в следующем. При выполнении условия адиабатического быстрого прохождения через резонансную линию

$$\frac{dH_0}{dt} \ll |\gamma| H_1^2 \quad (4-7)$$

сравнительно сильное поле H_1 переворачивает вектор ядерной намагниченности $\mathbf{M}$ из равновесного состояния в положение против поля.

Рассмотрим вначале случай симметричной относительно резонансной напряженности (интервалы времени между резонансными сигналами равны) синусоидальной (или треугольной) модуляции поля H_0 . Если время прохождения через резонансную линию мало по сравнению с T_1 , то после установления равновесия сигнал на обратном ходе развертки равен по амплитуде и противоположен по знаку сигналу на прямом ходе. Амплитуда сигналов зависит от интервала времени между сигналами на прямом и обратном ходе, т. е. от частоты модуляции. При симметричной модуляции амплитуда сигналов пропорциональна намагниченности M_1 в момент прохождения через резонанс

$$M_1 = M_0 \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)}, \quad (4-8)$$

где M_0 — равновесное значение M_2 в поле H_0 (см. уравнение (3-41)), $2t$ — период модуляции. Следовательно, сравнивая амплитуды сигналов при двух разных частотах модуляции, можно определить величину T_1 . Для измерений с достаточно высокой степенью точности рекомендуется брать один из периодов модуляции, сравнимый с T_1 , а другой — в несколько раз больше [90].

Более часто в этом методе применяют несимметричную относительно резонансной напряженности модуляцию поля H_0 (неодинаковые интервалы времени между сигналами). При этом упрощается процесс измерений, так как отпадает необходимость изменением напряженности постоянного магнитного поля устанавливать сигнал в центре развертки осциллографа. На рис. 33 схематически показано поведение вектора ядерной намагниченности при несимметричной модуляции с периодом $t_1 + t_2$ ($t_2 < t_1$), сравнимым с T_1 . В этом случае амплитуда сигнала на обратном ходе развертки меньше амплитуды сигнала на прямом ходе,

налов, названный Ханом «возбужденным», возникает в момент времени $T + \tau$. Хан показал, что амплитуда этого сигнала зависит от T_1 и пропорциональна $\exp(-T/T_1)$, где

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T_1} + k\tau^2. \quad (4-13)$$

Исследуя зависимость амплитуды «возбужденных» эхо-сигналов от интервала T , можно найти эффективное время затухания T' . Сравнивая величины T' , полученные при нескольких значениях

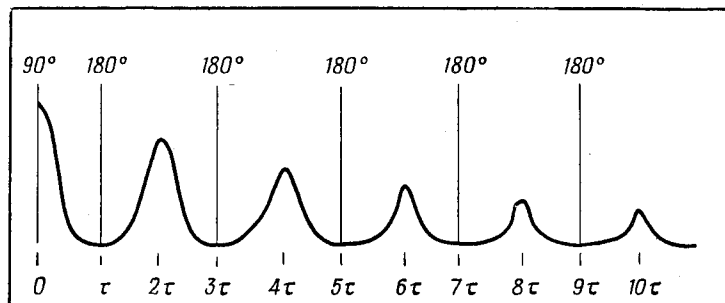


Рис. 34. Схематическое изображение последовательности импульсов и вызываемых ею эхо-сигналов, примененной Карром и Перселлом [86] для измерения T_2 .

интервала времени τ , получим величину времени спин-решеточной релаксации T_1 .

Карр и Перселл [86] предложили другой импульсный метод измерения T_1 . Первый 180° -ный импульс поворачивает вектор ядерной намагниченности против направления постоянного поля. Предоставленный самому себе вектор намагниченности будет возвращаться к равновесному состоянию за время, сравнимое с T_1 . Так как при этом вектор намагниченности все время направлен по оси z , то сигнал свободной прецессии после 180° -ного импульса не возникает. Следующий, 90° -ный импульс, включают через интервал времени τ . После окончания этого импульса возникает сигнал свободной прецессии, начальная амплитуда которого пропорциональна абсолютной величине вектора ядерной намагниченности в момент времени τ . Если интервал времени τ мал по сравнению с T_1 , то в момент начала 90° -ного импульса амплитуда вектора намагниченности лишь немного меньше максимальной (хотя вектор и направлен в неравновесном направлении). Следовательно, амплитуда сигнала свободной прецессии тоже лишь немного меньше максимальной. Если же τ велико, то вектор намагниченности успеет достичь равновесного значения и амплитуда сигнала свободной прецессии будет

снова максимальной. Для промежуточных значений τ амплитуда меньше, а при некотором значении τ сигнал и вовсе пропадает. Это происходит в тот момент, когда z -компонента вектора намагниченности, возвращаясь в равновесное состояние, проходит через нулевое значение, т. е., при

$$\tau_0 = T_1 \ln 2. \quad (4-14)$$

Это соотношение применяют для определения T_1 . Преимущество метода заключается в том, что измеряемые величины T_1 не зависят от влияния самодиффузии и неоднородности магнитного поля. Для получения правильных результатов интервал времени между последовательными сериями импульсов должен быть значительно больше T_1 . Иначе вектор ядерной намагниченности не успеет до начала следующей серии импульсов вернуться в равновесное состояние*.

* По поводу методов измерения времен релаксации в ЯМР см. также [477—480]. Обзор работ по спиновому эху см. [481]. — Прим. ред.

ГЛАВА 5

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

5-1. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Наиболее важным параметром спектров ЯМР является химический сдвиг. Ввиду того что магнитный резонанс на ядрах различных элементов в постоянном магнитном поле обычно происходит в различных областях спектра частот, практически приходится иметь дело только с химическими сдвигами для ядер одного и того же типа. Например, как уже упоминалось в разделе 1-4, ядра химически неэквивалентных атомов водорода одной и той же молекулы, помещенной в магнитное поле, испытывают разное диамагнитное электронное экранирование и поэтому обуславливают появление расщепленного резонансного сигнала. Так, шесть атомов водорода этилового спирта вызывают появление трех резонансных сигналов (рис. 3): одного от протонов метильной группы, другого от протонов метиленовой группы и третьего от протона гидроксильной группы. Расстояния между этими сигналами представляют собой меру химических сдвигов для данных групп. На опыте эти расстояния измеряются теми методами, которые обсуждались в разделах 4-7 и 4-8, и выражаются либо в единицах напряженности магнитного поля, либо в единицах частоты. Эти две системы единиц легко переводятся одна в другую, согласно уравнению $\nu = \gamma H / 2\pi$, из которого также следует, что абсолютная величина химического сдвига прямо пропорциональна приложенному полю. Когда значения химических сдвигов выражают в этих единицах, необходимо указывать либо напряженность магнитного поля, либо резонансную частоту, при которых производились измерения. Поэтому более удобно выражать химические сдвиги в безразмерных единицах, определяемых равенством:

$$\delta = \frac{H - H_r}{H_r}, \quad (5-1)$$

где H и H_r — резонансные значения напряженности внешнего магнитного поля соответственно для исследуемого и опорного сигналов при фиксированном значении высокой частоты*.

* Вместо определения (5-1) для δ некоторые авторы предпочитают другое: $(H_r - H)/H_r$. См., например, [286].

Расстояние между сигналами в частотных единицах проще всего определить методом боковых сигналов, изложенным в разделе 4-7. Измеряемая этим методом разность частот $(\nu - \nu_r)$ соответствует $(H - H_r)$ в уравнении (5-1). Разделив $(\nu - \nu_r)$ на значение фиксированной резонансной частоты, получим δ .*

Чтобы получить представление о порядке введенных величин, рассмотрим расстояние $\Delta\nu$ между протонными сигналами от метиленовой и метильной групп этилового спирта, измеренное в частотных единицах при фиксированной резонансной частоте 40 Мгц, и равное 98,0 гц. В этом случае химический сдвиг δ равен $2,45 \cdot 10^{-6}$, или 2,45 м. д. (миллионных долей). Если известна резонансная частота или напряженность постоянного магнитного поля, то величины химических сдвигов, выраженные в безразмерных единицах, легко переводятся в герцы или миллигауссы. Например, в упомянутом выше примере напряженность внешнего поля при резонансной частоте 40 Мгц для протонов равна 9395 гс. Поэтому расстояние между сигналами в единицах напряженности поля равно 23,0 мс.

Наконец, из раздела 1-3 следует, что химический сдвиг δ можно определить и при помощи постоянной экранирования σ . Так, если σ — постоянная экранирования для протонов, сигнал которых исследуется, а σ_r — соответствующая величина для протонов, сигнал которых служит опорным, то

$$\delta = \sigma - \sigma_r. \quad (5-2)$$

Таким образом, когда исследуемые протоны экранированы сильнее, химический сдвиг, выраженный в безразмерных единицах δ , имеет положительное значение.

Если два или более ядер в данной молекуле экранированы одинаково, т. е. их сигналы имеют одинаковый химический сдвиг, то такие ядра называются эквивалентными**. Обычно они занимают в молекуле химически эквивалентные положения. Таким образом, три протона метильной группы этилового спирта образуют одну систему эквивалентных ядер, а два протона метиленовой группы — другую, отличную от первой. Поэтому основной характеристикой протонного резонансного спектра данной

* Желательно сохранить символ δ для обозначения химических сдвигов в безразмерных единицах и не пользоваться им для обозначения $\Delta\nu = \nu - \nu_r$, выраженного в герцах. Чтобы выразить эту величину в безразмерных единицах δ , нужно разделить $\Delta\nu$ или на значение фиксированной частоты ν_0 , или на ν , или на ν_r , так как любая из частот значительно больше, чем $\Delta\nu$. Поскольку значение ν_0 известно, то удобнее пользоваться этой величиной.

** Константы спин-спинового взаимодействия эквивалентных ядер со всеми другими ядрами молекулы, обладающими магнитным моментом, могут быть как одинаковыми, так и различными (раздел 6-2).

молекулы можно считать две величины: число систем эквивалентных протонов и число протонов в каждой системе. В том случае, когда химические сдвиги достаточно велики, число протонов в каждой системе можно определить, измеряя относительные интенсивности сигналов. Если же известно строение исследуемого соединения, то вопрос о том, какие из ядер эквивалентны, легко решить по виду химической формулы или из соображений симметрии (раздел 6-2).

Наиболее простой вид имеют спектры ЯМР молекул, содержащих эквивалентные магнитные ядра только одного типа.

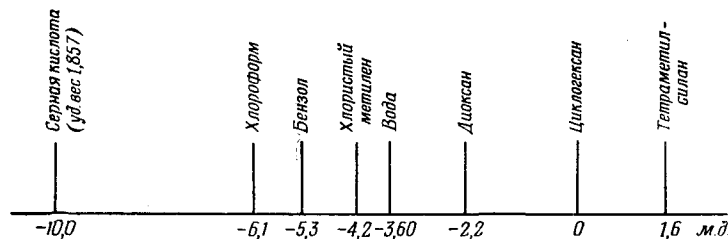


Рис. 35. Экспериментально определенные химические сдвиги протонных сигналов для некоторых жидкостей, спектры которых состоят из одной компоненты.

Все сдвиги нанесены на общую шкалу, в качестве нуля которой выбрано положение сигнала для циклогексана. Химические сдвиги измерены при комнатной температуре относительно внешнего эталона.

Спектры таких соединений состоят только из одной узкой линии, не имеющей тонкой структуры. Поэтому такие соединения представляют собой хорошие эталоны для измерения химических сдвигов по методике, изложенной в разделе 4-8. На рис. 35 показаны протонные химические сдвиги (относительно сигнала от циклогексана) для некоторых молекул, в каждой из которых все протоны эквивалентны*. Указанные на рисунке величины относятся к чистым жидкостям при комнатной температуре.

В табл. 2 приведены величины химических сдвигов для ряда соединений, протонные резонансные спектры которых относительно просты. Эти величины служат иллюстрацией к теории протонных химических сдвигов, изложенной в гл. 7. Все измерения [402], результаты которых представлены в табл. 2, были проведены с соединениями в газообразном состоянии при температурах, значительно превышающих критическую точку, и при давлениях от 5 до 20 атм. Сигналы некоторых из этих соедине-

* Строго говоря, хлороформ не принадлежит к соединениям такого рода, так как ядра хлора обладают магнитным моментом. Однако и в этом случае, по причинам, которые будут указаны в гл. 10, наблюдается узкий одиночный сигнал.

ний обладают тонкой структурой, причина появления которой будет обсуждена в следующем разделе.

Таблица 2

ПРОТОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ [402]

Соединение	Относительные химические сдвиги		Соединение	Относительные химические сдвиги	
	гц а)	м. д.		гц а)	м. д.
H ₂	-168	-4,20	HCl	18	0,45
CH ₄	0	0	HBr	174	4,35
NH ₃	2	0,05	HJ	530	13,25
H ₂ O	-24	-0,60	C ₂ H ₆	-30	-0,75
SiH ₄	-120	-3,00	C ₂ H ₄	-207	-5,18
PH ₃	-59	-1,48	C ₂ H ₂	-54	-1,35
H ₂ S	-3	-0,08	C ₆ H ₆	-285	-7,13

а) При фиксированной частоте 40 Мгц.

На рис. 35 и в табл. 2 значениям химических сдвигов приписан определенный знак, который зависит от того, наблюдается ли исследуемый протонный сигнал в более сильном или в более слабом поле по сравнению с опорным сигналом [см. уравнение (5-1)]. В этом случае, когда резонансный протонный сигнал наблюдается при более сильном поле, чем опорный сигнал, т. е. если $H > H_r$, то химический сдвиг будем считать *положительным*. Это определение, которое, конечно, весьма произвольно, будет использоваться на протяжении всей книги. Следует отметить, что при этом знак химического сдвига для данного соединения зависит от выбора конкретного эталонного соединения. Чтобы иметь возможность изображать экспериментальные спектры ЯМР, а также химические сдвиги на общей шкале, как это выполнено на рис. 35, условимся, что *напряженность внешнего магнитного поля на спектрах или диаграммах возрастает слева направо*.

В качестве типичных примеров на рис. 36 приведены некоторые значения химических сдвигов резонансных сигналов от ядер F¹⁹, C¹³ и N¹⁴ в различных соединениях [159, 192, 236, 194]. Спектры этих соединений состоят только из одного резонансного сигнала*.

* Хотя для резонансного сигнала от F¹⁹ в жидком HF следовало бы ожидать дублетного расщепления, однако вследствие протонного обмена этого не происходит (раздел 5-4).

Резонансные сигналы от ядер C^{13} были получены для соединений с естественным содержанием этого изотопа (1,108%). Положение ядер C^{13} , для которых приведены величины химических сдвигов, отмечено на рис. 36, б особо. В связи с этим необходимо подчеркнуть, что постоянные экранирования зависят только от строения электронной оболочки и поэтому одинаковы

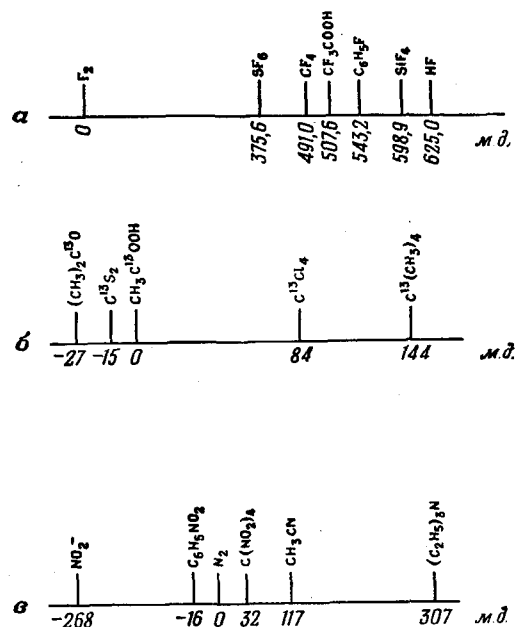


Рис. 36. Характерные химические сдвиги ($\times 10^6$) для различных соединений.

а — F^{19} [159]; б — C^{13} [236, 194]; в — N^{14} [192].

для всех изотопов данного элемента. Отсюда следует, что химические сдвиги δ (в миллионных долях) резонансных сигналов изотопа, входящего в состав различных соединений, совпадают с химическими сдвигами сигналов от других изотопов, измеренными относительно одного и того же эталонного соединения, в котором в последнем случае первый изотоп заменен на второй. Этот вывод был подтвержден экспериментально [192, 352] для соединений N^{14} и N^{15} .

Сравнивая рис. 36 и рис. 35 нетрудно убедиться, что химические сдвиги для ядер F^{19} , C^{13} и N^{14} более чем на порядок превышают протонные химические сдвиги. То же самое можно ска-

зать о химических сдвигах резонансных сигналов от ядер P^{31} [163] и O^{17} [458]. Следовательно, поправки на объемную диамагнитную восприимчивость для этих ядер незначительны. Ввиду того что резонансные сигналы от разных ядер сильно удалены один от другого, химические сдвиги сигналов от магнитного ядра одного типа могут быть измерены совершенно независимо от присутствия в молекуле магнитных ядер другого типа. Иногда весьма важные сведения о строении молекулы можно получить путем изучения спектров ЯМР для нескольких типов ядер, входящих в состав этой молекулы.

5.2. ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ СПИН-СПИНОВЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Как упоминалось в предыдущем разделе, наиболее простым спектром ЯМР, состоящим из одного сигнала, обладают молекулы, все магнитные ядра которых эквивалентны. Теоретический анализ этого явления будет произведен в гл. 6. Для молекул, имеющих две разные группы эквивалентных ядер, спектр может быть значительно более сложным. Действительно, в этом случае каждый из сигналов от групп эквивалентных ядер может расщепиться на несколько компонент вследствие спин-спинового взаимодействия между неэквивалентными ядрами. Как было отмечено в разделе 1-5, такое взаимодействие осуществляется посредством валентных электронов. В простейшем случае двух неэквивалентных атомов, связанных ковалентной связью, как, например, в молекуле HD, сущность спин-спинового взаимодействия сводится к следующему [368]. Взаимодействие одного из ядер с электроном его атома приводит к тому, что спин этого электрона ориентируется преимущественно антипараллельно спине ядра. В ковалентной связи спины электронов антипараллельны, поэтому спин электрона во втором атоме становится параллельным спине первого ядра. Наконец, вследствие магнитного взаимодействия между электроном и ядром второго атома, спин последнего стремится стать антипараллельным спине первого ядра. Комбинация всех этих эффектов и образует спин-спиновое взаимодействие между двумя ядрами. Энергия этого взаимодействия может быть представлена [165, 177] в виде $J_{12}I(1)I(2)$ (раздел 1-5). Она не зависит от температуры [166] и напряженности внешнего поля [166, 359, 389]. Константа спин-спинового взаимодействия J_{12} имеет размерность энергии и обычно выражается в герцах. Тот факт, что взаимодействие не зависит от напряженности поля, качественно становится понятным, если учесть, что ответственные за взаимодействие магнитные

поля возникают внутри молекулы*. Более подробное обсуждение причин появления спин-спинового взаимодействия будет проведено в гл. 8.

Для молекулы HD, содержащей два неэквивалентных ядра, тонкая структура резонансного сигнала протона, обусловленная спин-спиновым взаимодействием с дейтоном ($I = 1$), состоит из трех компонент. Они соответствуют трем возможным состояниям спина дейтона ($2I + 1$). Образно говоря, вследствие спин-спинового взаимодействия спин протона как бы «знает», что спин дейтона имеет три состояния. Из тех же соображений следует, что дейтонный сигнал из-за наличия у протона двух спиновых состояний ($I = 1/2$) должен представлять собой дублет. Все эти выводы были проверены экспериментально [85, 469] для HD в газообразном состоянии. Оказалось, что протонный резонансный сигнал состоит из трех равноотстоящих компонент одинаковой интенсивности. Соответствующий дейтонный спектр имеет две компоненты равной интенсивности, отстоящих одна от другой на такое же расстояние, которое разделяет компоненты протонного сигнала. Константа спин-спинового взаимодействия J_{HD} , определенная по расстоянию между компонентами спектра, оказалась равной 43 Гц.

Экспериментальные исследования тонкой структуры спектров многих более сложных молекул [165, 166, 162] показали, что обусловленное электронами спин-спиновое взаимодействие между эквивалентными ядрами не приводит к какому-либо мультиплетному расщеплению**. Примерами таких систем являются ядра водорода и фтора в группах CH_3 или CF_3 , раздел 6-2. Наиболее просто это свойство может быть продемонстрировано на спектре PF_3 , в молекуле которого оба ядра имеют спин $I = 1/2$. Так как три ядра фтора эквивалентны, мультиплетное расщепление сигнала фтора может возникнуть только за счет спин-спинового взаимодействия с ядром фосфора. Это взаимодействие приводит к появлению дублета, ибо ядро P^{31} имеет два спиновых состояния. Наблюдаемый спектр магнитного резонанса на ядрах фтора [166] схематически представлен на рис. 37, а. Обратимся теперь к сигналу от ядер P^{31} , который также будет расщеплен вследствие спин-спинового взаимодействия с тремя эквивалентными ядрами фтора. Энергия перехода в спектре P^{31}

* Первоначальное объяснение происхождения тонкой структуры, предложенное Эндрю [16] на основе представления о заторможенном вращении молекул, должно быть отброшено, ибо, как выяснилось, расщепление не зависит от температуры и одинаково для веществ, находящихся в жидком и газообразном состояниях.

** Из этого правила бывают и исключения. Они будут рассмотрены более подробно в гл. 6.

будет зависеть только от суммы компонент спина трех ядер фтора ΣI_z . Так как $I_z = \pm 1/2$, то эта сумма может принимать следующие значения: $3/2$, $1/2$, $-1/2$, $-3/2$. Поэтому сигнал

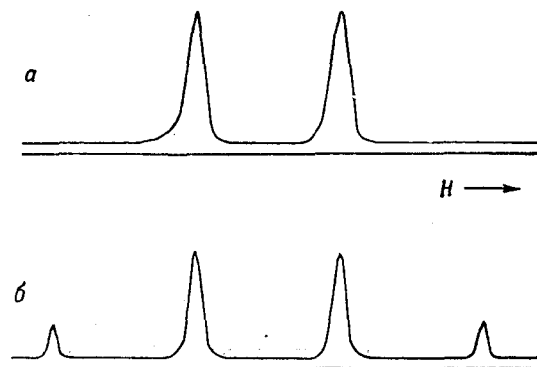


Рис. 37. Спектры ядерного магнитного резонанса для PF_3 (Гутовский, Мак-Колл и Сликтер [166]).

а — резонансный сигнал от P^{19} (схематически); б — резонансный сигнал от P^{31} (схематически).

от ядра P^{31} расщепляется в квартет [166] (рис. 37, б). Этот результат можно легко понять, если обратиться к табл. 3, в которой приведены все возможные комбинации спиновых состояний для трех ядер фтора. Здесь α и β относятся к двум возможным

Таблица 3

СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ГРУППЫ
ИЗ ТРЕХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЯДЕР ФТОРА

Ядро фтора			I_z	Статистический вес
1	2	3		
α	α	α	$3/2$	1
α	α	β		
α	β	α		
β	α	α	$1/2$	3
α	β	β		
β	α	β		
β	β	α	$-1/2$	3
β	β	α		
β	β	β		
β	β	β	$-3/2$	1

состояниям спина $\pm 1/2$ любого из трех ядер фтора. Из этой таблицы видно, что ΣI_z может принимать четыре значения со статистическими весами 1, 3, 3, 1; два из этих значений трехкратно вырождены. Следовательно, спектр ЯМР для P^{31} должен состоять из четырех равноотстоящих сигналов с распределением интенсивностей 1:3:3:1, как изображено на рис. 37, б (см. также раздел 6-4).

Эти простые соображения легко распространить на другие группы эквивалентных ядер. Например, пусть два эквивалентных ядра имеют три спиновых состояния со статистическими

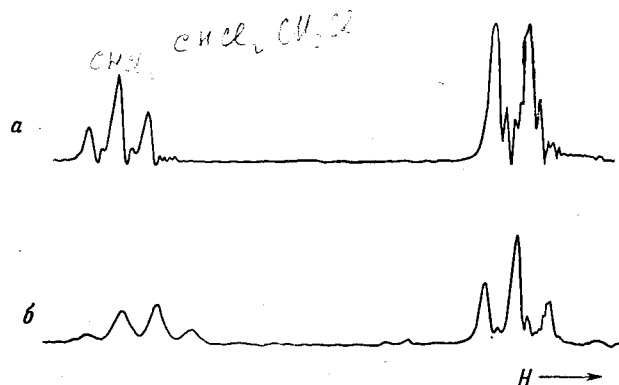


Рис. 38. Протонный резонансный спектр при средней степени разрешения.

а — $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; б — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

весами 1:2:1. Тогда резонансный сигнал от соседнего ядра, с которым они взаимодействуют, представляет собой триплет. Аналогичным образом взаимодействие группы из четырех эквивалентных ядер с соседним ядром приводит к тому, что его резонансный сигнал имеет пять компонент с распределением интенсивностей 1:4:6:4:1. В общем случае, если имеется n_A эквивалентных ядер А, взаимодействующих с n_X эквивалентными ядрами Х, то резонансный сигнал от ядер А имеет $(2n_X I_X + 1)$ компонент, а сигнал от ядер Х имеет $(2n_A I_A + 1)$ компонент. Интенсивности компонент каждого мультиплета относятся одна к другой как соответствующие биномиальные коэффициенты. Ядра А и Х могут представлять собой как различные ядра, так и ядра одного и того же изотопа в том случае, когда химический сдвиг между их резонансными сигналами велик. На рис. 38 изображены протонные резонансные спектры

$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ *. Молекула первого из этих соединений содержит три протона, два из которых эквивалентны. Спин-спиновое взаимодействие с двумя эквивалентными протонами приводит к триплетному расщеплению сигнала от атома водорода, связанного с первым атомом углерода. Этот сигнал наблюдается в более слабом поле. Второй сигнал, возникающий от пары эквивалентных протонов, вдвое интенсивнее первого и благодаря спин-спиновому взаимодействию с протоном, которому принадлежит первый сигнал, расщеплен в дублет. В свою очередь молекула хлористого этила содержит две группы эквивалентных ядер, входящих в состав метильной и метиленовой групп. Сигнал от метиленовой группы, наблюдающийся в более слабом поле, расщеплен в кватер вследствие спин-спинового взаимодействия с тремя эквивалентными протонами группы CH_3 . Сигнал от метильной группы представляет собой триплет, возникающий благодаря спин-спиновому взаимодействию с двумя эквивалентными протонами метиленовой группы. Расстояния между компонентами в обоих мультиплетах одинаковы и равны $J = 7,5$ гц. Наблюдаемый химический сдвиг между сигналами от протонов метиленовой и метильной групп равен 2,01 м. д.

Более сложный вид имеет спектр этилового спирта, молекула которого содержит три неэквивалентных группы протонов: три эквивалентных протона в метильной группе, два — в метиленовой и один протон в гидроксильной группе. В чистом сухом спирте сигнал от протона гидроксильной группы расщеплен в триплет вследствие взаимодействия с протонами метиленовой группы. Аналогичный вид имеет сигнал от протонов метильной группы. Однако сигнал от протонов метиленовой группы может расщепляться как под действием протонов метильной группы, так и под действием протона гидроксильной группы. Это могло бы, в принципе, привести к сигналу с восемью компонентами, некоторые из которых при средней степени разрешения могут оказаться неразрешенными. При высоких степенях разрешения спектр еще более сложен (раздел 6-8).

При изучении сложных спектров от нескольких групп эквивалентных ядер при больших расстояниях между сигналами часто можно получить ценные сведения, если первоначальную запись спектра сделать в условиях низкого разрешения, когда тонкая структура, обусловленная спин-спиновым взаимодействием, еще не выявлена. В этом случае, сравнивая интенсивности сигналов, можно получить данные о числе эквивалентных протонов, вызывающих каждый сигнал. Когда же компоненты тонкой

* Как уже отмечалось выше, взаимодействие между протонами и ядрами хлора не влияет на эти спектры.

структуры разрешены (при более высокой степени разрешения), то спектр может служить для окончательной идентификации спектральных линий и для получения сведений о расположении различных групп водородных атомов. Необходимо также отметить, что, как следует из экспериментальных данных, обусловленное электронами спин-спиновое взаимодействие обычно довольно быстро ослабляется с увеличением числа химических связей, разделяющих два взаимодействующих ядра [169, 342, 27]. Таким образом, если константа спин-спинового взаимодействия между протонами метильной и метиленовой групп равна примерно 7 Гц, то протоны метильной группы не могут вызвать какое-либо расщепление сигнала от протона гидроксильной группы.

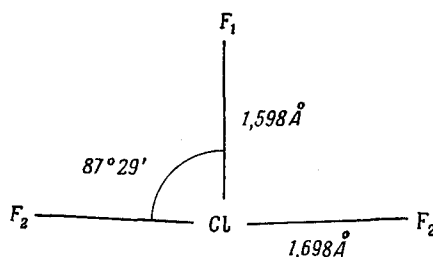


Рис. 39. Строение молекулы ClF_3 (Смит [428]).

Перечисленные выше простые правила, которые позволяют предсказывать число и относительную интенсивность компонент тонкой структуры, строго говоря, применимы только при условии, что химический сдвиг, измеренный в единицах частоты, велик по сравнению с константой спин-спинового взаимодействия J . Если взаимодействующие ядра относятся к различным элементам или к различным изотопам, то это условие выполняется всегда, так как при данном значении напряженности внешнего поля резонансные частоты таких ядер находятся в совершенно разных участках спектра. Однако при спин-спиновом взаимодействии неэквивалентных ядер одного и того же изотопа простые правила, упомянутые выше, могут не выполняться. Если химический сдвиг в единицах частоты приблизительно того же порядка, что и константа спин-спинового взаимодействия J , то спектры имеют значительно более сложный вид и содержат гораздо больше линий, чем предсказывают простые правила. Отдельные мультиплетные сигналы сливаются в общую группу сигналов, в которой могут наблюдаться некоторые закономерности либо в относительном порядке сигналов, либо в распределении интенсивностей. Интересным примером спектра такого рода является спектр ЯМР от ядер F^{19} для трехфтористого хлора ClF_3 , строение молекулы которого [81, 428] показано на рис. 39. На рисунке видно, что атом фтора F_1 связан с атомом хлора более короткой связью, чем два эквивалентных атома, обозначенных F_2 . Поэтому можно ожидать, что ядра F_1 и F_2 дают резонансные сигналы с различными химическими сдвигами. Так как ядро F^{19}

имеет спин $I = 1/2$, то из указанных выше правил следует, что сигнал F_1 должен быть триплетом, а сигнал F_2 — дублетом, т. е. весь спектр будет содержать пять компонент. Однако в экспериментально наблюдаемом спектре [291] (рис. 40, а), полученном при частоте 10 МГц, ясно различимы восемь линий. Их относительная интенсивность не подчиняется здесь никакому простому закону. Наблюдается лишь общее увеличение интенсивности к центральной части спектра и уменьшение ее к краям. Увеличение числа линий в данном случае связано с тем, что под действием магнитного поля расщепляются те спиновые состояния, которые были вырождены, когда относительный химический сдвиг был велик (табл. 3). Этим же может быть объяснено anomальное распределение интенсивностей. Следовательно, для таких спектров невозможно производить непосредственные измерения величины химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия или пытаться идентифицировать сигналы путем простого просмотра. Более подробное рассмотрение спектров такого рода вместе с методами их анализа будет приведено в гл. 6.

Как уже упоминалось выше, химический сдвиг зависит от величины напряженности внешнего поля, тогда как расстояния между компонентами тонкой структуры от нее не зависят. По этой причине отношение величины химического сдвига к константе спин-спинового взаимодействия меняется с изменением напряженности внешнего поля. Например, если увеличить напряженность поля, а с ней, конечно, и частоту, то спектр трехфтористого хлора примет вид, изображенный на рис. 40, б. Этот

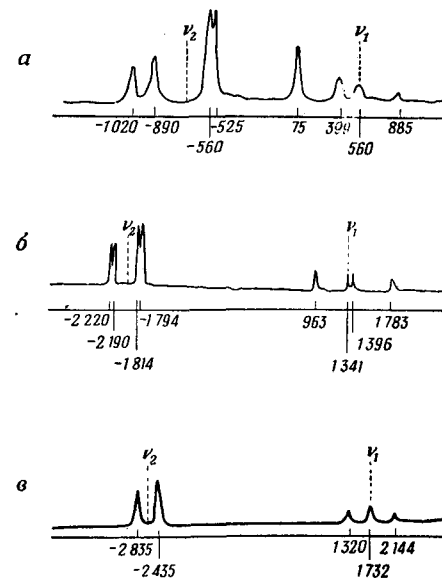


Рис. 40. Резонансный спектр от F^{19} для ClF_3 при -60° (Муттериз и Филлипс [291]).

а — частота 10 МГц, $\frac{|v_1 - v_2|}{J} = 2,95$; б — частота 30 МГц, $\frac{|v_1 - v_2|}{J} = 8,53$; в — частота 40 МГц, $\frac{|v_1 - v_2|}{J} = 9,69$.

Величины сдвигов даны в герцах относительно опорного сигнала от SF_6 . Здесь $(v_1 - v_2)$ представляет собой химический сдвиг в герцах между F_1 и F_2 .

спектр был получен при частоте 30 МГц. Нетрудно заметить, что распределение интенсивности в группах линий спектра имеет некоторое сходство с дублетом и триплетом. Это сходство становится еще более очевидным в спектре, полученном при частоте 40 МГц (рис. 40, в), когда и относительные интенсивности компонент тонкой структуры больше похожи на те, которые можно было ожидать для спектра с большим химическим сдвигом. Из этого спектра также видно, что дублетный сигнал в области более слабого поля принадлежит двум эквивалентным ядрам F_2 , а триплетный сигнал — ядру F_1 . Следует подчеркнуть, что ввиду ограниченности области изменений магнитного поля, с которой приходится иметь дело на практике, упрощение сложного спектра указанным выше путем (рис. 40) не всегда возможно. Определяющим фактором во всех подобных случаях является отношение величины химического сдвига к константе спин-спинового взаимодействия J .

Из сказанного выше следует, что все спектры ЯМР можно грубо разделить на два класса: спектры с большими химическими сдвигами и спектры с малыми химическими сдвигами, величина которых одного порядка с константами спин-спинового взаимодействия J . Для удобства классификации отдельных спектров применяю особую систему обозначений. В дальнейшем для неэквивалентных ядер одного и того же изотопа, относительные химические сдвиги которых имеют тот же порядок величины, что и константа спин-спинового взаимодействия, будут пользоваться символами $A, B, \dots$. Символы $X, Y, \dots$ будут обозначать ядра, сигналы которых не расположены близко от сигналов ядер $A, B, \dots$. Ядра $X, Y, \dots$ могут принадлежать к тем же изотопам, что и ядра набора $A, B, \dots$, но могут принадлежать и к другим элементам и изотопам. Эквивалентные ядра обозначаются одними и теми же символами, а число их в данном наборе отмечается нижним индексом у соответствующей буквы. Так, полный спектр PF_3 или NH_3 принадлежит к классу AX_3 , а протонный спектр $CHCl_2CH_2Cl$ — к классу AX_2 . В то же время спектр ClF_3 , полученный при расходе 10 МГц, должен классифицироваться как спектр AB_2 (или как XY_2). В том случае, когда в молекуле присутствуют три группы неэквивалентных ядер, часто бывает так, что сигнал от одной из групп находится далеко от сигналов двух других групп, расстояние между которыми невелико. Такой спектр относят к классу ABX . Например, в спектре пиридина сигнал от атомов водорода, присоединенных к α -углеродным атомам, значительно удален от близко расположенных один к другому сигналов от атомов водорода, присоединенных к β - и γ -углеродным атомам. Таким образом, этот спектр приближенно можно обозначить как AB_2X_2 .

5-3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СРЕДЫ

В этом разделе рассмотрены некоторые дополнительные эффекты, которые в отдельных случаях оказывают влияние на экспериментально наблюдаемые спектры ЯМР. Обычно эти эффекты влияют на величину химического сдвига, а иногда и на тонкую структуру спектра.

Для определения точной величины химического сдвига необходимо измерить расстояние между сигналом исследуемого вещества и сигналом эталона. Чтобы окончательные значения этой величины не зависели от свойств среды, следует ввести соответствующие поправки на объемную диамагнитную восприимчивость образца, измеренную методами, изложенными в разделах 4-8 и 4-9. Эта поправка особенно важна для протонных спектров. Если измерения проводятся в широком диапазоне температур, то нужно обязательно принять во внимание изменение объемной диамагнитной восприимчивости с температурой, обусловленное изменением плотности среды.

Ассоциация молекул может заметно изменить протонный химический сдвиг по сравнению с его величиной для изолированных молекул. В некоторых случаях эффекты такого рода очень велики и могут сильно изменять относительные химические сдвиги. Это изменение особенно заметно для резонансных сигналов от атомов водорода, которые участвуют в водородных связях, образующихся либо между молекулами исследуемого соединения, либо с молекулами растворителя. Вызываемые этими эффектами ассоциативные сдвиги, подробно рассмотренные в гл. 15, могут быть легко обнаружены по их зависимости от температуры и концентрации. Увеличение температуры или уменьшение концентрации приводит к увеличению диссоциации молекулярных комплексов, что в свою очередь вызывает заметное смещение резонансного сигнала. Очевидно, именно по этой причине в опытах по ЯМР нежелательно применять в качестве эталонных веществ ассоциированные жидкости, за исключением тех случаев, когда их температуру и концентрацию поддерживают достаточно постоянными (раздел 4-8).

Влияние среды на величину химического сдвига проявляется также в случае применения в качестве растворителей ароматических соединений. Это связано с тем, что ароматические соединения, подобно бензолу, обладают аномальной диамагнитной восприимчивостью. В качестве простой модели ароматического кольца с его подвижными π -электронами можно рассмотреть замкнутый проводник, по которому циркулирует ток, индуцированный магнитным полем (раздел 2-5). Циркулирующий ток создает вторичное магнитное поле, которое действует на протон

соседней молекулы. В связи с этим возникает некоторое смещение резонансного сигнала протона, находящегося вблизи ароматической молекулы (раздел 16-2). Величина этого сдвига представляет собой функцию концентрации, ибо эффективное вторичное магнитное поле зависит от среднего расстояния, на которое сближаются молекулы растворителя и растворенного вещества. При точных измерениях химических сдвигов необходимо учитывать эффекты такого рода. В частности, протонный резонансный сигнал от ацетона, растворенного в бензоле, смещен на 0,6 м. д. относительно сигнала от чистого ацетона [71].

Резонансные сигналы от ядер фтора для некоторых соединений также могут смещаться под влиянием среды. Примерами таких соединений служат трифторбензол и 1,2-дибромтетрафторэтан, разбавленные растворителями, в состав молекул которых входят большие галоидные атомы. В этих случаях резонансный сигнал смещен на несколько миллионных долей в сторону более слабого поля [133а, 143а].

5-4. ЭФФЕКТЫ УСРЕДНЕНИЯ ПО ВРЕМЕНИ

Спектры ЯМР подвергаются некоторым изменениям и в тех случаях, когда молекулы исследуемых веществ участвуют в различных быстрых процессах. Примером такого процесса является протонный обмен между химически неэквивалентными положениями. Если скорость этого обмена достаточно велика, то произойдет слияние соответствующих сигналов. По сути дела здесь проявляется принцип неопределенности, который может быть записан в виде

$$\tau \Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi}, \quad (5-3)$$

где $\Delta\nu$ — расстояние между резонансными сигналами, а τ — наименьшее время, в течение которого еще можно считать состояния, соответствующие этим сигналам, разными. Таким образом, при достаточно большой скорости обмена времена жизни состояний становятся меньше критического, и соответствующие им сигналы сливаются. Одним из примеров, поясняющих это явление, могут служить протонные спектры этилового спирта, приведенные на рис. 41. Как указывалось в разделе 5-2, в спектре чистого сухого спирта протонный сигнал от группы ОН представляет собой триплет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием с протонами группы CH_2 . Было установлено [20], что добавление небольшого количества соляной кислоты приводит к тому, что триплетный сигнал от группы ОН превращается в

одиночный узкий сигнал (рис. 41, б). Кроме того, спин-спиновое взаимодействие протона группы ОН с протонами метиленовой группы исчезает, вследствие чего сигнал от последней превращается в квартет. Это связано с тем, что добавление кислоты вызывает быстрый обмен протонами между гидроксильными группами соседних молекул. Скорость этого обмена достаточно велика для того, чтобы «усреднить» электронное окружение протона и свести к нулю спин-спиновое взаимодействие с протонами

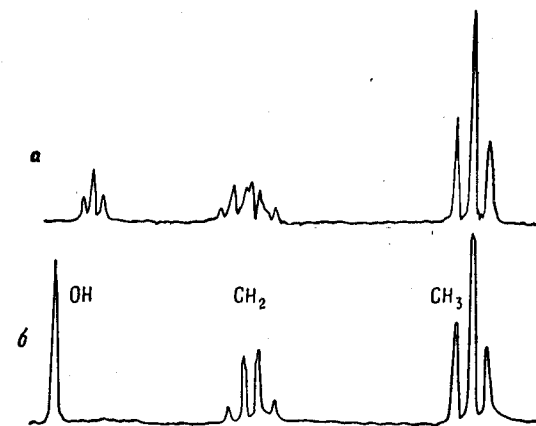


Рис. 41. Протонный резонансный спектр этилового спирта (Арнольд [20]).

а — чистый сухой спирт; б — спирт с небольшой добавкой соляной кислоты.

соседней метиленовой группы (раздел 10-2). Аналогичный быстрый протонный обмен наблюдается в водных растворах неорганических кислот и оснований (гл. 18).

Вообще говоря, слияние сигналов при некоторых условиях свидетельствует о наличии некоторого усредняющего процесса. Этот процесс может представлять собой как внутримолекулярную перегруппировку, так и заторможенное вращение. Например, именно последний эффект влияет на спектр диметилформамида (раздел 13-3). Молекула этого соединения имеет плоскую конфигурацию, причем две метильные группы, присоединенные к азоту, также находятся в плоскости молекулы. При обычных температурах в этой молекуле имеет место заторможенное вращение вокруг связи C—N . Ввиду того что две метильные группы расположены несимметрично относительно карбонильной группы, они имеют отдельные резонансные сигналы, соответствующие двум различным химическим сдвигам [155,

330]. Однако при повышении температуры вследствие увеличения скорости вращения вокруг связи C—N, происходит усреднение двух различных окружений метильных групп. В результате появляется одиночный узкий сигнал.

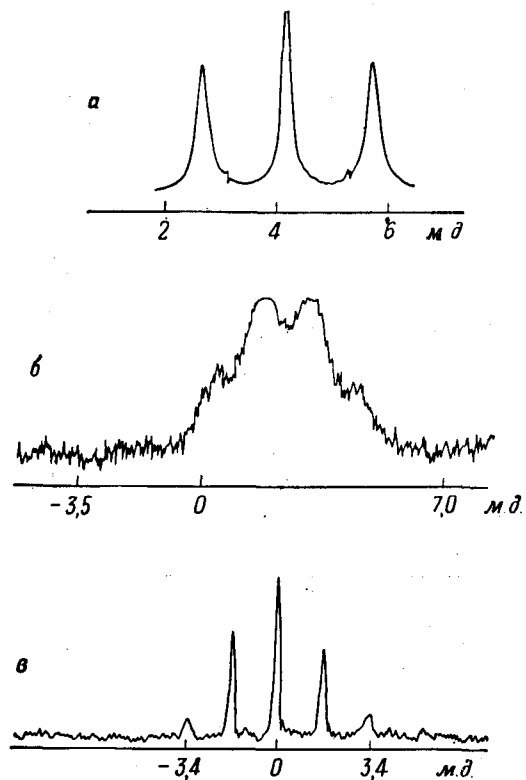


Рис. 42. Протонный спектр для $N^{14}H_3$ и спектры N^{14} для $N^{14}H_3$ и для иона $N^{14}H_4^+$.

а — протонный спектр для $N^{14}H_3$ (Огг и Рай [309]);
б — спектр N^{14} для $N^{14}H_3$; в — спектр N^{14} для иона $N^{14}H_4^+$ (Огг и Рай [308]).

Часто наблюдают настолько значительное уширение сигналов от протонов, присоединенных к атому азота, что сигнал едва можно обнаружить. Причина этого заключается в том, что ядро азота имеет квадрупольный момент, создающий в случае достаточно асимметричного распределения электронов весьма эффективный механизм релаксации*. Примером этого явления слу-

жит спектр ядерного магнитного резонанса пиррола, в котором при обычных условиях протонный сигнал от группы NH настолько широк, что его едва можно различить среди шумов. Другим интересным примером является спектр $N^{14}H_3$. Протонный спектр [309] чистого сухого аммиака, показанный на рис. 42, а, состоит из трех равноотстоящих сигналов, обусловленных спин-спиновым взаимодействием протонов с ядром N^{14} , имеющим $I=1$. Ширина этих сигналов довольно велика. Причины уширения внешних сигналов относительно центрального рассмотрены в разделе 10-3. Спектр N^{14} (рис. 42, б) содержит четыре компоненты [308], возникающие благодаря спин-спиновому взаимодействию с тремя эквивалентными протонами. Все они уширены вследствие влияния квадрупольной релаксации. В то же время, спектр N^{14} для иона $N^{14}H_4^+$ (рис. 42, в) состоит из пяти резких линий с отношением интенсивностей $1:4:6:4:1$, как и должно быть в случае спин-спинового взаимодействия с четырьмя эквивалентными протонами [308]. Дело здесь в том, что в связи с высокой степенью симметрии тетраэдрического распределения зарядов градиент электрического поля вблизи ядра N^{14} мал. Поэтому энергия квадрупольного взаимодействия для N^{14} будет уменьшаться, а время релаксации увеличиваться, что и приводит к сужению сигналов.

Уширение сигнала, связанное с наличием квадрупольного взаимодействия, иногда может быть устранено методом двойного ядерного резонанса [63] (раздел 10-3). Этот метод часто оказывается полезным для подтверждения существования сигнала от протона, присоединенного к азоту, особенно в тех случаях, когда этот сигнал не может наблюдаться никаким другим способом. Однако, если в протонном спектре наблюдается широкий сигнал и известно, что в молекуле имеется атом азота, то это само по себе оказывается источником ценных сведений для идентификации спектра.

* Более подробно этот вопрос будет обсуждаться в разделе 10-3.

Г Л А В А 6

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

6-1. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СОСТОЯНИЙ ЯДЕРНОГО СПИНА И ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ НИМИ

В этой главе изложена квантово-механическая теория, связывающая частоты и интенсивности линий ЯМР спектров с химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия. Некоторые наиболее простые закономерности упоминались в предыдущих главах. Во многих случаях многообразие химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия приводит к наложению отдельных мультиплетов; в результате получаются настолько сложные картины спектров, что в них трудно уловить какие-либо закономерности. При таких условиях исследователь сталкивается с трудной задачей интерпретации сложной системы полос, установления соответствия между каждой линией и определенным переходом и, в конечном счете, определения численных значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Основные этапы теории анализа таких сложных спектров связаны с работами Гутовского, Мак-Колла, Сликтера [166], Хана и Максвелла [179], Мак-Коннела, Мак-Лейна и Рейлли [273] и других исследователей [29, 467, 10].

Для вычисления частот и интенсивностей линий, наблюдаемых в ЯМР спектрах групп взаимодействующих ядер необходимо определить энергетические уровни и волновые функции стационарных состояний системы в отсутствие высокочастотного поля, вызывающего переходы между уровнями. Вероятности этих переходов вычисляются методами теории возмущений, очень близкими к тем, которыми пользуются в теории оптических переходов. Разумеется, теорию возмущений с точностью до первого порядка можно применять только для расчета интенсивностей линий, наблюдаемых в условиях, когда нет насыщения. Ознакомление с методами анализа спектров начнем с теоретического расчета спектров некоторых простых групп ядер, а затем на нескольких примерах покажем, как получаемые спектры могут быть полностью расшифрованы при помощи этих расчетов.

а. Спиновые волновые функции. Как говорилось в гл. 1, каждое ядро характеризуется спиновым вектором I , таким, что

момент количества движения ядра равен $\hbar I$ и магнитный момент равен $\gamma \hbar I$, где γ — гиромагнитное отношение. Из общей квантово-механической теории момента количества движения [416, 476] следует, что I представляет собой спиновое квантовое число (оно может принимать целые или полуцелые значения), характеризующее $(2I + 1)$ независимых состояний ядра.

В этой главе основное внимание уделено анализу спектров резонанса ядер со спином $I = 1/2$. Для каждого изолированного ядра существует два независимых состояния. Их вырождение снимается при наложении магнитного поля. Все спиновые волновые функции удобно выражать через две функции стационарных состояний ядра в магнитном поле, направление которого принимается параллельным оси z . В этом случае z -компонента спина I имеет определенные значения: $+1/2$ или $-1/2$. Обозначим через α волновую функцию состояния, в котором $I = +1/2$, и через β — функцию, когда $I = -1/2$. Если взять эти функции в качестве базиса, то каждой из трех компонент I будут соответствовать двухрядные квадратные матрицы — хорошо известные матрицы Паули [416, 476]*:

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6-1)$$

Для I_z эта матрица диагональна.

Напишем теперь гамильтониан рассматриваемой системы. Если сильное магнитное поле направлено в сторону отрицательных z , то энергия ядра в этом поле будет $\gamma \hbar H_z$; здесь энергия измеряется в эргах и H — в гауссах. Однако, эрг — неудобная единица измерения; поэтому в данной главе все величины энергии и, следовательно, все матричные элементы гамильтониана будут измеряться в герцах. В таких единицах член взаимодействия принимает вид: $\gamma \hbar H_z / 2\pi$. Гамильтониан совокупности ядер с гиромагнитными отношениями γ_i , помещенных в магнитное поле H_i , имеет вид:

$$\mathcal{H}^{(0)} = (2\pi)^{-1} \sum_i \gamma_i H_i I_z(i). \quad (6-2)$$

Здесь γ_i определяется сортом ядра; H_i отличается от внешнего поля H_0 вследствие экранирующего действия электрона, т. е.

$$H_i = H_0(1 - \sigma_i), \quad (6-3)$$

где σ_i — константа экранирования i -го ядра. Чтобы облегчить рассуждения, уровни энергии будут рассматриваться в постоян-

* Принято, что для любого оператора P величины $(\alpha|P|\alpha)$, $(\alpha|P|\beta)$, $(\beta|P|\alpha)$, $(\beta|P|\beta)$ представляют собой соответственно левый верхний, правый верхний, левый нижний и правый нижний элементы двухрядной матрицы.

ном магнитном поле H_0 , хотя, как мы уже видели, измерения обычно осуществляют при фиксированной частоте, меняя H_0 .

Гамильтониан косвенного спин-спинового взаимодействия выражается через попарные произведения спиновых векторов всех магнитных ядер:

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j), \quad (6-4)$$

где константы J_{ij} также измеряются в герцах. Будем считать выражение (6-4) эмпирическим гамильтонианом, который успешно применялся при анализе ЯМР спектров. Обоснование такого вида гамильтониана и теория констант взаимодействия J_{ij} будет дана в гл. 8.

Если скорость вращения молекул настолько велика, что можно пренебречь диполь-дипольным взаимодействием, то полный гамильтониан системы имеет вид:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}. \quad (6-5)$$

Система p ядер, каждое из которых имеет спин $1/2$, может иметь 2^p возможных состояний. 2^p базисных мультипликативных функций вида

$$\psi_n = \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \dots \beta(p) \quad (6-6)$$

образуют простейшую систему волновых функций, описывающих спиновую систему. Принимая, что r -й множитель относится к r -му ядру, эти произведения можно записать сокращенно в виде $\alpha\beta\alpha\dots\beta$. Если бы ядра не взаимодействовали, то эти произведения были бы точными волновыми функциями стационарных состояний системы ядер во внешнем магнитном поле. Взаимодействие спинов, выражаемое гамильтонианом $\mathcal{H}^{(1)}$, может привести, однако, к смешиванию различных функций вида (6-6). На языке математики это означает, что гамильтониан $\mathcal{H}^{(0)}$ имеет только диагональные матричные элементы по отношению к базисным функциям (6-6), в то время как $\mathcal{H}^{(1)}$ может содержать и недиагональные элементы. Так как различные базисные мультипликативные функции ψ_n взаимно ортогональны, то точные волновые функции стационарных состояний будут такими их линейными комбинациями, которые диагонализуют матрицу полного гамильтониана $\mathcal{H}$. Соответствующие им энергии являются решением векового уравнения

$$|\mathcal{H}_{mn} - E\delta_{mn}| = 0, \quad (6-7)$$

где $\delta_{mn} = 1$, если $m = n$, и $\delta_{mn} = 0$ в остальных случаях.

Это вековое уравнение имеет порядок 2^p ; его, однако, можно представить в виде произведения уравнений более низкого по-

рядка, если расклассифицировать базисные функции согласно возможным значениям z -компоненты полного спина:

$$F_z = \sum_i I_z(i). \quad (6-8)$$

Все функции ψ_n — собственные функции этого оператора, т. е. каждая из них соответствует определенному собственному значению F_z . Например, для двух ядер функция $\alpha\alpha$ есть собственная функция оператора F_z , соответствующая собственному значению 1, а функция $\alpha\beta$ соответствует собственному значению, равному нулю. Такая классификация играет важную роль потому, что, как можно показать, *не существует недиагональных матричных элементов гамильтониана между базисными мультипликативными функциями, соответствующими различным собственным значениям F_z* . Чтобы доказать это, покажем, что оператор F_z коммутирует с гамильтонианом $\mathcal{H}$. Рассмотрим, например, $I_z(1)$ — одно из слагаемых F_z ; оно, очевидно, коммутирует со всеми членами гамильтониана $\mathcal{H}^{(0)}$. Можно также показать, что

$$[I_z(1) + I_z(2)] [\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2)] - [\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2)] [I_z(1) + I_z(2)] = 0. \quad (6-9)$$

Это равенство получается сразу, если выразить скалярное произведение через компоненты по осям координат

$$\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2) = I_x(1) I_x(2) + I_y(1) I_y(2) + I_z(1) I_z(2) \quad (6-10)$$

и применить известное правило коммутации

$$I_x(1) I_y(1) - I_y(1) I_x(1) = -i I_z(1) \text{ и т. д.} \quad (6-11)$$

Отсюда вытекает, что F_z также коммутирует с $\mathcal{H}^{(1)}$ и, следовательно, с полным гамильтонианом $\mathcal{H}$. Тогда, если ψ_m и ψ_n — две базисные функции, соответствующие различным собственным значениям F_z , именно $(F_z)_m$ и $(F_z)_n$, то можно написать матричные элементы операторов $\mathcal{H} F_z$ и $F_z \mathcal{H}$ в виде:

$$\begin{aligned} (\psi_m | \mathcal{H} F_z | \psi_n) &= (F_z)_n (\psi_m | \mathcal{H} | \psi_n), \\ (\psi_m | F_z \mathcal{H} | \psi_n) &= (F_z)_m (\psi_m | \mathcal{H} | \psi_n). \end{aligned} \quad (6-12)$$

Левые части этих двух равенств должны быть равны между собой, что может быть только при условии:

$$(\psi_m | \mathcal{H} | \psi_n) = 0. \quad (6-13)$$

Этот важный результат означает, что полное детерминантное уравнение (6-7) распадается на произведение $(p+1)$ отдельных уравнений, соответствующих всем возможным значениям F_z . В простом примере двух ядер из четырех возможных базисных функций $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ первые две не смешиваются между собой и с двумя другими, и, следовательно, являются собствен-

ными волновыми функциями полного гамильтониана $\mathcal{H}$. Обе другие функции $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ соответствуют одному и тому же собственному значению $F_z = 0$ и могут смешиваться между собой.

Если исследуемая система состоит из более чем одного вида ядер, т. е. из ядер различных элементов или изотопов, то с высокой степенью точности может быть произведено дальнейшее разбиение векового уравнения на уравнения более низкого порядка. Пусть $X, Y, \dots$ — обозначения вида ядер, тогда F_z — компонента полного спина — складывается из компонент полного спина ядер каждого вида:

$$F_z = F_z(X) + F_z(Y) + \dots \quad (6-14)$$

Теперь базисные мультипликативные функции — это собственные функции операторов $F_z(X), F_z(Y), \dots$, и с достаточной степенью точности можно считать, что смешиваются только функции, соответствующие одному и тому же значению *каждого* из операторов $F_z(X), F_z(Y), \dots$. Причина этого заключается в том, что недиагональные элементы между функциями с разными $F_z(X), F_z(Y), \dots$ по порядку величины равны константам спин-спинового взаимодействия, величина которых обычно меньше 500 гц, а разность между соответствующими диагональными элементами определяется разностью резонансных частот, составляющей обычно несколько мегагерц и, следовательно, много больше недиагональных элементов. Таким образом, для двух разных ядер смешиванием $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ можно пренебречь, и все функции $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha$ и $\beta\beta$ будут стационарными волновыми функциями. Точно такие же рассуждения применимы для ядер одного вида, у которых разность химических сдвигов велика по сравнению с константой спин-спинового взаимодействия. Мы воспользуемся такими упрощениями в этой главе ниже, при обобщении классификации спектров.

6. Матричные элементы гамильтониана. Следующий шаг в развитии теории заключается в вычислении матричных элементов полного гамильтониана между базисными волновыми функциями, соответствующими одному и тому же значению F_z . Диагональные и недиагональные элементы рассмотрим отдельно.

Диагональные элементы. Каждая базисная волновая функция ψ_m представляет собой собственную функцию каждого члена гамильтониана взаимодействия с внешним полем, поэтому диагональные матричные элементы $\mathcal{H}^{(0)}$ получаются простой заменой $I_z(i)$ на $\pm 1/2$ в зависимости от того, какая взята спиновая функция, α или β . Например, для двух ядер диагональный элемент $\mathcal{H}^{(0)}$ для функции $\alpha(1)\beta(2)$, или $\alpha\beta$, согласно уравнению (6-2), равен $(4\pi)^{-1}(\gamma_1 H_1 - \gamma_2 H_2)$.

Чтобы найти диагональные матричные элементы гамильтониана спин-спинового взаимодействия $\mathcal{H}^{(1)}$, рассмотрим один его член $J_{12}\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2)$. Интегрирование по остальным спинам дает единицу, и матричные элементы этого члена зависят только от того, какая спиновая функция ядер 1 и 2 входит в ψ_m ; $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha$ или $\beta\beta$. Интегрирование по спинам ядер 1 и 2 можно выполнить, если записать $\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2)$ в координатной форме (6-10) и воспользоваться соответствующими компонентами матрицы Паули. Так:

$$[\alpha\alpha | J_{12}\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2) | \alpha\alpha] = J_{12}[(\alpha | I_x | \alpha)^2 + (\alpha | I_y | \alpha)^2 + (\alpha | I_z | \alpha)^2] = 1/4 J_{12}, \quad (6-15)$$

$$[\alpha\beta | J_{12}\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2) | \alpha\beta] = J_{12}[(\alpha | I_x | \alpha)(\beta | I_x | \beta) + (\alpha | I_y | \alpha)(\beta | I_y | \beta) + (\alpha | I_z | \alpha)(\beta | I_z | \beta)] = -1/4 J_{12}. \quad (6-16)$$

Аналогичные вычисления для $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ дают $-1/4 J_{12}$ и $1/4 J_{12}$ соответственно. Складывая все подобные выражения для всех членов в $\mathcal{H}^{(1)}$, получим диагональные матричные элементы:

$$(\psi_m | \mathcal{H}^{(1)} | \psi_m) = \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij}, \quad (6-17)$$

где $T_{ij} = +1$ или -1 в зависимости от того, параллельны или антипараллельны спины i и j , входящие в ψ_m . Так, для трех-спиновой системы

$$(\alpha\beta\alpha | \mathcal{H}^{(1)} | \alpha\beta\alpha) = 1/4 (-J_{12} + J_{13} - J_{23}). \quad (6-18)$$

Недиагональные элементы. Так как базисные волновые функции (6-6) представляют собой собственные функции гамильтониана взаимодействия с внешним полем, то недиагональные матричные элементы оператора $\mathcal{H}^{(0)}$ в этом базисе равны нулю. Однако недиагональные элементы $\mathcal{H}^{(1)}$ не равны нулю. Их вычисление аналогично вычислению диагональных элементов. Рассмотрим матричный элемент одного из членов гамильтониана, именно $J_{12}\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2)$, между двумя различными базисными волновыми функциями ψ_m и ψ_n . Если хотя бы для одного из ядер, кроме 1-го и 2-го, спиновые функции в ψ_m и ψ_n не одинаковы, то матричный элемент обращается в нуль. Далее, так как рассматриваются матричные элементы только между функциями, соответствующими одному и тому же значению компоненты полного спина F_z , то единственное различие между ψ_m и ψ_n заключается в замене $\alpha(1)\beta(2)$ на $\beta(1)\alpha(2)$. Следовательно, матричные элементы выражаются в виде:

$$[\alpha\beta | J_{12}\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2) | \beta\alpha] = J_{12}[(\alpha | I_x | \beta)(\beta | I_x | \alpha) + (\alpha | I_y | \beta)(\beta | I_y | \alpha) + (\alpha | I_z | \beta)(\beta | I_z | \alpha)] = 1/2 J_{12}. \quad (6-19)$$

Складывая все члены в $\mathcal{H}^{(1)}$, получим следующее выражение:

$$(\psi_m | \mathcal{H}^{(1)} | \psi_n) = \frac{1}{2} U J_{ij}, \quad m \neq n, \quad (6-20)$$

где $U = 1$, если ψ_m отличается от ψ_n только перестановкой спинов i и j , и $U = 0$ во всех остальных случаях. Например,

$$\begin{aligned} (\alpha\beta\alpha\beta | \mathcal{H}^{(1)} | \beta\alpha\alpha\beta) &= \frac{1}{2} J_{12}, \\ (\alpha\beta\alpha\beta | \mathcal{H}^{(1)} | \beta\alpha\beta\alpha) &= 0. \end{aligned} \quad (6-21)$$

в. Определение волновых функций стационарных состояний. Вычислив все матричные элементы гамильтониана $\mathcal{H}_{mn}$ и решив вековое уравнение (6-7), найдем собственные значения E_q . Соответствующие им собственные волновые функции могут быть выражены в виде линейных комбинаций базисных функций:

$$\Phi_q = \sum_m a_{qm} \psi_m, \quad q = 1, 2, \dots, 2^p, \quad (6-22)$$

где коэффициенты a_{qm} удовлетворяют системе линейных уравнений:

$$\sum_n \mathcal{H}_{mn} a_{qn} = E_q a_{qm}, \quad (6-23)$$

решение которой определяет относительные значения коэффициентов. Абсолютные значения определяются из условия нормировки волновой функции (6-22); это означает, что коэффициенты a_{qm} должны удовлетворять условию:

$$\sum_m a_{qm}^* a_{qm} = 1. \quad (6-24)$$

г. Правила отбора и вероятности переходов. После определения полного набора собственных волновых функций гамильтониана $\mathcal{H}$ возникает вопрос о вычислении вероятности переходов, вызванных высокочастотным полем, направленным вдоль оси x . Для отдельного ядра со спином $1/2$ эта задача уже рассматривалась в разделе 3-3, и там было найдено, что вероятность перехода между состояниями m и m' равна

$$P_{mm'} = \gamma^2 H_1^2 | \langle m' | I_x | m \rangle |^2 g(\nu), \quad (6-25)$$

где $2H_1$ — амплитуда высокочастотного поля, ν — его частота, $g(\nu)$ — фактор формы (формфактор), учитывающий эффекты, которые приводят к уширению линии. Рассмотрим теперь задачу о вероятности перехода между состояниями системы взаимодействующих ядер. Гамильтониан возмущения (выраженный в эргах) имеет вид:

$$\mathcal{H}' = -2H_1 M_x \cos 2\pi\nu t, \quad (6-26)$$

где

$$M_x = \hbar \sum_i \gamma_i I_x(i) \quad (6-27)$$

— x -компонента ядерного магнитного момента. Волновые функции стационарных состояний определены соотношениями (6-22). В условиях, когда все сигналы хорошо разрешены, можно без какой-либо неопределенности говорить о полной интегральной интенсивности каждого сигнала. Для отдельного ядра интегральная интенсивность определяется соотношением (6-25), если заменить в нем $g(\nu)$ на единицу. Тогда ясно, что в случае многих ядер интенсивность сигнала, возникающего при переходе $q \rightarrow q'$, пропорциональна квадрату модуля соответствующего матричного элемента x -компоненты ядерного момента M_x , т. е.

$$\hbar^2 \left| \left\langle q \left| \sum_i \gamma_i I_x(i) \right| q' \right\rangle \right|^2. \quad (6-28)$$

Отсюда сразу следуют два важных правила отбора. Матричные элементы оператора $I_x(i)$ отличны от нуля только между такими двумя базисными мультипликативными функциями, которые различаются лишь значением z -компоненты спина ядра i . В системе трех ядер, например, $I_x(1)$ имеет неисчезающий матричный элемент между $\alpha\alpha\beta$ и $\beta\alpha\beta$. Таким образом, матричный элемент в (6-28) не обращается в нуль, если только при переходе от состояния q в состояние q' значение z -компоненты полного спина F_z меняется на ± 1 . Это правило отбора можно написать в виде:

$$\Delta F_z = \pm 1. \quad (6-29)$$

Известно, что в случае, когда имеются ядра нескольких видов, оба состояния q и q' с высокой точностью соответствуют определенным значениям компоненты спина каждой группы ядер одного вида $F_z(X)$, $F_z(Y)$, Отсюда следует, что матричный элемент любого из членов в (6-27) отличен от нуля, если в состояниях q и q' только одно из значений $F_z(X)$, $F_z(Y)$, ... различается на ± 1 . Если изменяется только $F_z(X)$, то такой переход называют X -переходом. При этом следует учитывать только те члены в (6-27), которые соответствуют ядрам вида X ; относительная интенсивность X -перехода будет пропорциональна

$$\left| \left\langle q \left| \sum_i^X I_x(i) \right| q' \right\rangle \right|^2, \quad (6-30)$$

где символ $\sum_i^X$ означает суммирование только по ядрам вида X .

6-2. СВОЙСТВА СИММЕТРИИ

Многие квантово-механические задачи, встречающиеся при расчете свойств молекул, могут быть значительно упрощены в тех случаях, когда молекулы обладают элементами симметрии.

Впервые в теории анализа спектров ЯМР таким упрощением воспользовались Мак-Коннел, Мак-Лейн и Рейлли [273]. Более подробно этот вопрос рассмотрел Вильсон [467].

а. Система эквивалентных ядер. Ядра называются эквивалентными, если они имеют одинаковое электронное окружение. Отсюда следует, что эквивалентные ядра имеют одинаковые постоянные экранирования σ . Ясно, что в симметричных молекулах эквивалентными оказываются те ядра, которые можно переставлять, применяя такие операции симметрии, как вращения и отражения. Четыре протона метана и шесть протонов бензольного кольца представляют собой наиболее характерный пример. Константы спин-спинового взаимодействия эквивалентных ядер могут быть одинаковы, но могут и различаться. Так, в метане все взаимодействия одинаковы, в то время как в бензоле константы взаимодействия принимают три различных значения, соответствующие протонам в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях. В молекуле $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$, например, ядра водорода образуют одну систему эквивалентных ядер и два ядра фтора — другую, но константы спин-спинового взаимодействия ядер водорода и фтора, вообще говоря, различны для *цис*- и *транс*-положений.

Целесообразно распространить определение эквивалентности на ядра, электронное окружение которых становится одинаковым при усреднении по соответствующему интервалу времени, хотя в любой данный момент времени они могут быть различны. Как упоминалось в разделе 5-4, если флуктуации происходят достаточно быстро, то в качестве постоянной экранирования следует брать среднее по времени. Такая эффективная эквивалентность особенно существенна для молекул, в которых могут происходить вращения вокруг простой связи. Например, три протона метильной группы в такой молекуле, как $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, не эквивалентны в любой данной конфигурации, но быстрое вращение вокруг простой связи $\text{C}-\text{C}$ делает их эквивалентными. Таким образом, с точки зрения ядерного магнитного резонанса, следует считать, что эта система трех ядер имеет ось симметрии третьего порядка.

Начнем с рассмотрения спиновых волновых функций молекул, содержащих только одну группу эквивалентных ядер. Можно, как и ранее, взять в качестве базисных функций набор простых мультипликативных функций и классифицировать их по значению компоненты полного спина F_z . Эти базисные функции, однако, не всегда принадлежат к неприводимым представлениям группы симметрии. Например, в системе двух эквивалентных ядер операция симметрии, которая переставляет ядра, превра-

щает базисную функцию $\alpha(1)\beta(2)$ в $\beta(1)\alpha(2)$. Однако можно всегда взять некоторую линейную комбинацию простых произведений и построить новый набор базисных функций, которые будут осуществлять неприводимые представления. Такую систему функций называют *базисными функциями симметрии*. В системе из двух ядер (табл. 4) функции $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ уже симметричны относительно перестановки и не нуждаются в преобразовании, но функции $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ должны быть заменены на функции $(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$ и $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$, первая из которых симметрична, а вторая антисимметрична относительно перестановки ядер. Множитель $1/\sqrt{2}$ введен для нормировки новых базисных функций. Симметричные функции обозначаются символом s , антисимметричные — символом a , причем значение F_z указывается индексом.

Таблица 4
БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ СИММЕТРИИ
ДВУХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЯДЕР

Спиновые функции	Компоненты спина	Обозначения
$\alpha\alpha$	1	s_1
$(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	0	s_0
$(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	0	a_0
$\beta\beta$	-1	s_{-1}

Аналогичным образом можно поступить с системой трех эквивалентных ядер. Примером такой системы служит молекула CH_3Br , в которой при интерпретации переходов можно пренебречь спин-спиновым взаимодействием ядра бора с протонами. Гамильтониан этой системы протонов эквивалентен гамильтониану протонов, находящихся в вершинах равностороннего треугольника. Поэтому можно классифицировать волновые функции по неприводимому представлению группы симметрии S_{3v} . Разумеется, можно было бы воспользоваться представлениями группы перестановок трех индексов, но пространственные группы обладают большей наглядностью, поэтому удобнее пользоваться ими. Компонента полного спина F_z может принимать значения $3/2$, $1/2$, $-1/2$ и $-3/2$. Значению $F_z = 3/2$ соответствует единственное базисное произведение $\alpha\alpha\alpha$, осуществляющее полностью симметричное неприводимое представление A_1 . Обозначим его символом $(A_1)_{3/2}$. Значению $F_z = 1/2$ соответствуют три базисных произведения $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$ и $\beta\alpha\alpha$. Известно, что из таких функций можно построить линейные комбинации, принадлежащие представлению симметрии A_1 и дважды вырожденному представ-

нию E . (Эта задача формально идентична задаче преобразования молекулярных орбит к эквивалентным орбитам [244] или задаче определения нормальных координат симметрии при анализе колебательных спектров [468].) Комбинация A_1 , которую обозначим через $(A_1)_{1/2}$, равна $(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{3}$. В качестве комбинаций E примем $(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha)/\sqrt{6}$ и $(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)/\sqrt{2}$, хотя возможны и другие варианты. Остальные функции с F_z , равным $-1/2$, $-3/2$, можно построить аналогичным образом. В табл. 5 приведен полный набор базисных функций симметрии трех ядер.

Таблица 5

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ СИММЕТРИИ ТРЕХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЯДЕР

Спиновые функции	Компонента спина F_z	Обозначения представлений группы S_{3v}
$\alpha\alpha\alpha$	$3/2$	$(A_1)_{3/2}$
$(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{3}$	$1/2$	$(A_1)_{1/2}$
$(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha)/\sqrt{6}$	$1/2$	$E_{1/2}$
$(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)/\sqrt{2}$		
$(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)/\sqrt{3}$	$-1/2$	$(A_1)_{-1/2}$
$(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta - 2\alpha\beta\beta)/\sqrt{6}$	$-1/2$	$E_{-1/2}$
$(\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta)/\sqrt{2}$		
$\beta\beta\beta$	$-3/2$	$(A_1)_{-3/2}$

Подобным образом базисные функции симметрии строятся и для системы четырех эквивалентных ядер. Однако в случае четырех ядер возможны различные типы симметрии в зависимости от соотношений между константами спин-спинового взаимодействия. В тетраэдрических молекулах, таких как CH_4 и CF_4 , все константы спин-спинового взаимодействия одинаковы, и функции можно классифицировать по представлениям тетраэдрической группы T_d . Однако если четыре ядра находятся в вершинах квадрата, то константы спин-спинового взаимодействия будут иметь два различных значения, и волновые функции следует классифицировать по представлениям группы симметрии D_{4h} . Мак-Коннел, Мак-Лейн и Рейлли [273] предложили такой набор волновых функций. Еще меньшей симметрией обладают четыре протона этилена. В этом случае имеются три различные константы взаимодействия. Соответствующая группа симметрии — это D_{2h} . Имеется некоторый произвол в выборе базисных

функций симметрии для квадратной и прямоугольной конфигураций, так что данной симметрии и данному значению F может соответствовать более чем одна функция.

Базисные функции симметрии можно построить и в тех случаях, когда имеются магнитные ядра различных видов. Например, для такой молекулы, как CH_2FX , где X — немагнитное ядро, спиновые функции двух эквивалентных протонов и ядра фтора можно классифицировать по поведению при отражении в плоскости, относительно которой оба протона расположены симметрично. Функция для ядра фтора должна быть симметрична, следовательно, полный набор восьми базисных функций можно получить, комбинируя функции α и β ядра фтора с четырьмя базисными функциями для двух протонов, приведенными в табл. 4. Так, например, значению $F_z = 1/2$ будут соответствовать три функции: $\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$ (симметричная), $\beta\alpha\alpha$ (симметричная) и $\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$ (антисимметричная); здесь на первом месте стоит функция ядра фтора. Другие примеры построения базисных функций симметрии будут приведены в этой главе ниже в связи с рассмотрением спектров конкретных групп.

6. Смешивание и правила отбора. Преимущество базисных функций симметрии по сравнению с простыми произведениями, рассмотренными в разделе 6-1, заключается в том, что они дают возможность снизить порядок векового уравнения и сформулировать правила отбора.

Разбиение векового уравнения на уравнения низшей степени возможно потому, что матричные элементы между функциями, принадлежащими различным неприводимым представлениям, равны нулю, так как гамильтониан полностью симметричен относительно перестановки эквивалентных ядер. Следовательно, можно разбить базисные функции на классы по значениям F_z и по симметрии и свести задачу к рассмотрению подматриц, образованных матричными элементами между функциями одного класса. В случаях групп из двух и трех эквивалентных ядер, для которых базисные функции симметрии приведены в табл. 4 и 5, полная матрица превращается в совокупность матриц первого порядка. Другими словами, в этих случаях базисные функции симметрии суть волновые функции стационарных состояний.

Оператор x -компоненты ядерного момента [уравнение (6-27)] также совершенно симметричен по отношению к перестановкам, так что и его матричные элементы между функциями различной симметрии равны нулю. Следовательно, *переходы между состояниями различной симметрии запрещены*. Это важное правило отбора приводит к значительному уменьшению числа линий, наблюдаемых в спектрах симметричных молекул.

6-3. СВОДКА ПРАВИЛ ДЛЯ РАСЧЕТА СПЕКТРОВ

Просуммируем теперь изложенные в двух предыдущих разделах методы расчета спектров, основанные на анализе полного гамильтониана. Ход вычислений можно разбить на несколько стадий.

1. Строятся базисные функции симметрии в виде линейных комбинаций базисных мультипликативных функций $\psi_n = \alpha\beta\alpha\dots$

2. Диагональные матричные элементы гамильтониана взаимодействия с внешним полем $\mathcal{H}^{(0)}$ имеют вид:

$$(\psi_m | \mathcal{H}^{(0)} | \psi_m) = \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_i H_i [I_z(i)]_m, \quad (6-31)$$

где $[I_z(i)]_m = 1/2$, если ядру i в функции ψ_m отвечает функция α , и $-1/2$, если ему отвечает функция β . Недиагональные матричные элементы обращаются в нуль.

3. Матричные элементы гамильтониана спин-спинового взаимодействия $\mathcal{H}^{(1)}$ между мультипликативными функциями имеют вид:

$$(\psi_m | \mathcal{H}^{(1)} | \psi_m) = \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij}, \quad (6-32)$$

$$(\psi_m | \mathcal{H}^{(1)} | \psi_n) = \frac{1}{2} U J_{ij}, \quad m \neq n, \quad (6-33)$$

где $T_{ij} = 1$ или -1 в зависимости от того, параллельны или антипараллельны спины i и j в функции ψ_m ; $U = 1$, если ψ_m отличается от ψ_n только перестановкой спинов i и j , и нулю в остальных случаях. Матричные элементы между линейными комбинациями базисных функций вычисляются при помощи уравнений (6-32) и (6-33).

4. Порядок полного векового уравнения можно понизить, если применить правило, что функции, отвечающие различным значениям компоненты полного спина F_z , не смешиваются.

5. Дальнейшее понижение порядка возможно в случае симметричных молекул, так как функции различной симметрии не смешиваются.

6. Если имеется несколько видов ядер $X, Y, \dots$, то правило 4 приводит к дальнейшему упрощению, так как с высокой степенью точности функции, различающиеся значением какой-либо компоненты полного спина $F_z(X), F_z(Y), \dots$ не смешиваются. Это же правило можно применить, если среди ядер одного и того же изотопа можно выделить такие группы эквивалентных ядер, у которых различие в химических сдвигах велико по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия. (Это правило основано на том, что смешивание пренебрежимо мало, если

разность между диагональными матричными элементами велика по сравнению с соответствующими недиагональными элементами.)

7. Энергетические уровни и волновые функции находятся в результате диагонализации подматриц полного гамильтониана.

8. Число возможных переходов ограничено правилом отбора

$$\Delta F_z = \pm 1, \quad (6-34)$$

которое справедливо при достаточно слабом высокочастотном поле.

9. Для симметричных молекул переходы возможны только между состояниями, функции которых имеют одинаковую симметрию.

10. При условиях, о которых говорилось в правиле 6, разрешены (с высокой степенью точности) только такие переходы, в которых изменяется на ± 1 только одна из компонент $F_z(X), F_z(Y), \dots$. Это правило применимо и к ядрам, у которых разность химических сдвигов велика по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия.

11. Наконец, вычисляются относительные интенсивности разрешенных правилами отбора переходов. Интенсивности пропорциональны квадратам матричных элементов x -компоненты полного ядерного момента.

Упрощения, которые следуют из правил 6 и 10 для ядер разного вида и ядер с химическими сдвигами, большими по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия, облегчают интерпретацию спектров групп таких ядер. В разделе 5-2 уже были введены обозначения, которыми будем пользоваться, чтобы отличить эти спектры от более сложных, наблюдаемых в общем случае.

На основании сформулированных здесь правил в следующих разделах этой главы будет произведен расчет спектров нескольких небольших групп ядер различной симметрии. В разделе 6-4 будут исследованы условия, при которых получаются простые спектры первого порядка (т. е., согласно разделу 5-2, состоящие из простых групп мультиплетов). Далее будет дана теория и несколько примеров анализа спектров некоторых других групп ядер, которые не удовлетворяют этим условиям.

6-4. ПРОСТЫЕ СПЕКТРЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

а. Одна группа эквивалентных ядер. Как говорилось в гл. 5, система эквивалентных ядер (т. е. ядер с одинаковыми химическими сдвигами) дает только один сигнал, даже если между

ядрами существует спин-спиновое взаимодействие. В простейших случаях в этом можно очень легко убедиться. Например, для двух эквивалентных ядер волновые функции стационарных состояний представляют собой базисные функции симметрии, приведенные в табл. 4. Правила отбора по F_z и по симметрии разрешают только два перехода:

$$\begin{aligned} \beta\beta &\rightarrow \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}}, \\ \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} &\rightarrow \alpha\alpha. \end{aligned} \quad (6-35)$$

Уровни энергии равны диагональным матричным элементам полного гамильтониана для этих функций:

Состояние	Энергия
$\alpha\alpha$	$(\gamma H/2\pi) + 1/4 J$
$(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$1/4 J$
$\beta\beta$	$-(\gamma H/2\pi) + 1/4 J$

Отсюда следует, что при обоих переходах (6-35) энергия изменяется на величину $(\gamma H/2\pi)$ независимо от значения константы спин-спинового взаимодействия J .

Общее доказательство этого утверждения для системы эквивалентных ядер заключается в следующем. Так как все ядра имеют одинаковые химические сдвиги, то гамильтониан можно написать в виде:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} = \frac{\gamma H}{2\pi} F_z + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j. \quad (6-36)$$

Но еще раньше было показано, что собственные функции гамильтониана являются также собственными функциями оператора F_z , вследствие чего они должны быть собственными функциями обеих частей гамильтониана порознь. По этой причине полная энергия ϵ — собственное значение оператора $\mathcal{H}$ — может быть записана в виде:

$$\epsilon = \epsilon^{(0)} + \epsilon^{(1)}, \quad (6-37)$$

где $\epsilon^{(0)}$ и $\epsilon^{(1)}$ — собственные значения $\mathcal{H}^{(0)}$ и $\mathcal{H}^{(1)}$ соответственно.

Вероятность перехода между двумя состояниями пропорциональна квадрату матричного элемента x -компоненты магнитного момента M_x . Так как все ядра имеют одинаковые гиромагнит-

ные отношения, то M_x в свою очередь пропорционально x -компоненте полного спина:

$$F_x = \sum_i I_x(i). \quad (6-38)$$

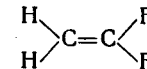
Но F_x коммутирует с гамильтонианом спин-спинового взаимодействия $\mathcal{H}^{(1)}$ (доказательство этого полностью аналогично соответствующему доказательству для F_z , приведенному в разделе 6-1). Отсюда следует, что матричные элементы M_x между двумя стационарными состояниями

$$(a | M_x | b) = 0, \quad (6-39)$$

если только состояния a и b не принадлежат одному и тому же значению энергии спин-спинового взаимодействия $\epsilon^{(1)}$. Другими словами, разности между энергиями всех состояний, переходы между которыми разрешены, не зависят от констант спин-спинового взаимодействия и, так как $\Delta F_z = \pm 1$, они будут просто равны $\gamma H/2\pi$.

Интересно отметить, что приведенное доказательство никак не привлекает свойств симметрии. Таким образом, группа ядер, химические сдвиги которых по тем или иным причинам одинаковы, дает только один сигнал, каково бы ни было спин-спиновое взаимодействие между ними.

6. Две группы эквивалентных ядер. Простые правила мультиплетности для двух групп эквивалентных ядер (раздел 5-2), впервые полученные Гутовским, Мак-Коллом и Сливхтером [166], можно вывести в предположении, что все константы спин-спинового взаимодействия ядер одной группы с ядрами другой одинаковы. Это условие выполняется далеко не всегда. Например, молекула 1,1-дифторэтилена



содержит две группы эквивалентных ядер (C^{12} не обладает магнитным моментом), однако значение константы взаимодействия ядер H и F, находящихся в *цис*-положениях, отличается от значения для ядер в *транс*-положениях.

Рассмотрим n_A эквивалентных ядер типа A и n_X эквивалентных ядер типа X, причем константа спин-спинового взаимодействия каждого ядра типа A с каждым ядром типа X равна J_{AX} . (Если бы это было не так, то пришлось бы обозначать группы

через A и B, согласно системе обозначений, введенной в разделе 5-2.) При этом полный гамильтониан имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{\gamma_A H_A}{2\pi} F_z(A) + \frac{\gamma_X H_X}{2\pi} F_z(X) + \sum_{i < j}^A J_{ij} I_i \cdot I_j + \\ & + \sum_{i < j}^X J_{ij} I_i \cdot I_j + J_{AX} \sum_i^A \sum_j^X I_i \cdot I_j = \\ = & \mathcal{H}^{(0)}(A) + \mathcal{H}^{(0)}(X) + \mathcal{H}^{(1)}(A) + \mathcal{H}^{(1)}(X) + \mathcal{H}^{(1)}(AX). \end{aligned} \quad (6-40)$$

Здесь первые два члена отвечают взаимодействию ядер A и X с магнитными полями H_A и H_X , третий и четвертый — спин-спиновому взаимодействию внутри каждой группы. Последний член представляет собой гамильтониан взаимодействия между группами и может быть записан в ином виде:

$$\mathcal{H}^{(1)}(AX) = J_{AX} \mathbf{F}(A) \cdot \mathbf{F}(X) = J_{AX} [F_x(A) F_x(X) + F_y(A) F_y(X) + F_z(A) F_z(X)], \quad (6-41)$$

где $\mathbf{F}(A)$ и $\mathbf{F}(X)$ — векторы полного спина двух групп эквивалентных ядер:

$$\mathbf{F}(A) = \sum_i^A \mathbf{I}(i) \quad \mathbf{F}(X) = \sum_i^X \mathbf{I}(i). \quad (6-42)$$

Ранее было показано, что каждая компонента $\mathbf{F}(A)$ коммутирует с оператором $\mathcal{H}^{(1)}(A)$, вследствие чего последний должен коммутировать и с $\mathcal{H}^{(1)}(AX)$. Оператор $\mathcal{H}^{(1)}(A)$ коммутирует также со всеми остальными слагаемыми полного гамильтониана (6-40). Следовательно, собственные функции стационарных состояний полного гамильтониана являются и собственными функциями $\mathcal{H}^{(1)}(A)$. Но $\mathcal{H}^{(1)}(A)$ коммутирует также с x -компонентой полного магнитного момента ядер, который записывается в виде:

$$M_x = \gamma_A F_x(A) + \gamma_X F_x(X). \quad (6-43)$$

Отсюда следует, что так же, как и в случае одной группы эквивалентных ядер, возможны только такие переходы, при которых не меняется собственное значение $\mathcal{H}^{(1)}(A)$. То же самое рассуждение применимо и к $\mathcal{H}^{(1)}(X)$. Это приводит к важному правилу, что спектр двух групп эквивалентных ядер, у которых все константы спин-спинового взаимодействия между группами равны, не зависит от констант взаимодействия внутри групп. Следовательно, можно получить частоты линий более просто, если

вообще не рассматривать члены $\mathcal{H}^{(1)}(A)$ и $\mathcal{H}^{(1)}(X)$ в полном гамильтониане. Следует заметить, что в рассуждениях, приведших к этому выводу, не предполагается, что химические сдвиги велики.

Если же химические сдвиги велики, то функции стационарных состояний становятся собственными функциями каждого из операторов $F_z(A)$ и $F_z(X)$ в отдельности, и, как было показано в разделе 6-1, могут происходить только такие переходы, при которых либо $F_z(A)$, либо $F_z(X)$ меняется на ± 1 . При этих условиях легко показать, что диагональные матричные элементы $\mathbf{F}(A) \cdot \mathbf{F}(X)$ для любого стационарного состояния равны произведению собственных значений операторов $F_z(A)$ и $F_z(X)$. Обозначим эти значения, т. е. собственные значения z -компонент полного спина ядер групп A и X, через m_A и m_X соответственно. Введем обозначения $\nu_A = \gamma_A H_A / 2\pi$ и $\nu_X = \gamma_X H_X / 2\pi$. Тогда энергия состояния, характеризуемого значениями m_A и m_X , будет иметь вид:

$$\epsilon(m_A, m_X) = \nu_A m_A + \nu_X m_X + J_{AX} m_A m_X. \quad (6-44)$$

Изменение энергии в системе ядер A при переходе, в котором m_A меняется на единицу, равно

$$\Delta \epsilon_A = \nu_A + J_{AX} m_X. \quad (6-45)$$

Так как m_X может принимать любое из значений $-\frac{1}{2}n_X, -\frac{1}{2}n_X + 1, \dots, +\frac{1}{2}n_X$, то спектр будет состоять из $(n_X + 1)$ линий, разделенных расстоянием, равным J_{AX} . Интенсивность каждой из линий пропорциональна числу способов расположения n_X спинов, при которых суммарная z -компонента спинов была бы равна m_X . Это число равно биномиальному коэффициенту:

$$\frac{(n_X)!}{\left(\frac{1}{2}n_X + m_X\right)! \left(\frac{1}{2}n_X - m_X\right)!}.$$

Для спектра ядер X получаются аналогичные соотношения, отличающиеся только заменой индекса X на A и наоборот.

Полученные результаты легко обобщаются на спектры первого порядка от молекул, содержащих больше, чем две эквивалентные группы ядер. Обозначив эти группы индексом R, вместо (6-45) будем иметь

$$\Delta \epsilon_A = \nu_A + \sum_R J_{AR} m_R, \quad (6-46)$$

где m_R — значение компоненты спина $F_z(R)$.

Без больших изменений теория может быть перенесена на группы ядер со спином, большим $\frac{1}{2}$. В случае больших химиче-

ских сдвигов или различных ядер соотношение (6-45) остается справедливым (для двух групп), вследствие чего переходам в группе А будет соответствовать $2n_X I_X + 1$ линий с расстоянием одна от другой, равным J_{AX} . Однако, для интенсивностей уже не будет справедливо биномиальное распределение. Если, например, имеется одно ядро X со спином $I_X = 1$, то оно дает в спектре группы А триплет из линий равной интенсивности. Если $n_X = 2$, т. е. если имеется два ядра со спином 1, то m_X может принимать значения 2, 1, 0, -1, -2. Значение 2 может получиться только одним способом: когда у обоих ядер спин $I_z = 1$. В то же время значение 1 можно получить двумя способами: когда первое ядро имеет $I_z = 1$ и второе $I_z = 0$ и когда первое ядро имеет $I_z = 0$, а второе $I_z = 1$. Аналогичным образом значение $m_X = 0$ можно получить тремя различными способами: -1, +1; 0, 0; +1, -1. Таким образом ядра группы А дадут квинтет с распределением интенсивностей 1:2:3:2:1. На основании подобных простых рассуждений всегда можно предсказать вид мультиплета.

6-5. СПЕКТРЫ ГРУППЫ ЯДЕР ТИПА АВ_n

Сравнительно просто и в то же время подробно можно проанализировать спектры групп ядер, состоящих из совокупности эквивалентных ядер В_n и отличного от них магнитного ядра А. Если эквивалентность n ядер В обусловлена симметрией (или эффективной симметрией, вследствие усреднения по некоторому внутреннему движению), то все константы взаимодействия ядра А с ядрами В будут одинаковы. Это значит, что спектр в целом не будет зависеть от констант взаимодействия внутри группы В (раздел 6-4), и при расчете переходов можно считать их равными нулю. Следовательно, вид спектра группы АВ_n будет зависеть только от химического сдвига и константы спин-спинового взаимодействия ядер А и В. Очевидно, что если оба эти параметра умножить на одно и то же число, то это приведет только к изменению частотной шкалы всего спектра без изменения относительных интенсивностей линий и относительных расстояний между ними. Поэтому остается исследовать только характер изменения спектра при изменении отношения константы спин-спинового взаимодействия к химическому сдвигу. Именно эта зависимость от единственного параметра делает спектры групп типа АВ_n сравнительно легкими для идентификации и интерпретации. Впервые энергетические уровни таких групп исследовали Хан и Максвелл [179] в связи с опытами по спиновому

эху. Рассмотрим спектры, снятые при медленном прохождении для $n = 1, 2, 3$ и приведем несколько примеров практического анализа.

а. Два ядра АВ. Простейшая система, в которой проявляется одновременно влияние химического сдвига и спин-спинового взаимодействия, состоит из двух неэквивалентных ядер (со спинами $1/2$) одного и того же изотопа, изолированных от влияния других ядер. Если относительный химический сдвиг достаточно велик, то справедливы закономерности простых спектров первого порядка, и, следовательно, спектр состоит из двух дублетов, причем их расщепление равно константе спин-спинового взаимодействия. Если химический сдвиг равен нулю, то имеется два эквивалентных ядра, дающих в спектре только одну линию. Исследуем теперь характер спектра в промежуточном случае.

Если постоянные экранирования двух ядер равны σ_A и σ_B , то для локальных полей, действующих на ядра, можно написать

$$\begin{aligned} H_A &= H_0(1 - \sigma_A), \\ H_B &= H_0(1 - \sigma_B). \end{aligned} \quad (6-47)$$

Относительный химический сдвиг определяется разностью $\sigma_B - \sigma_A$, которая может, разумеется, иметь любой знак. Обозначим через J константу спин-спинового взаимодействия. Так как в данном случае нет никаких элементов симметрии, то в качестве базисных функций удобно взять простые произведения $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$, которым припишем номера от 1 до 4 (табл. 6). Соответствующие диагональные матричные элементы гамильтониана легко найти при помощи сформулированных выше правил. В этой таблице ν_0 означает * выраженную в герцах резонансную

Таблица 6

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ ДВУХ ЯДЕР АВ

n	ψ_n	F_z	$\mathcal{H}_{nn}$
1	$\alpha\alpha$	1	$\nu_0(1 - 1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) + 1/4J$
2	$\alpha\beta$	0	$\nu_0(-1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) - 1/4J$
3	$\beta\alpha$	0	$\nu_0(1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) - 1/4J$
4	$\beta\beta$	-1	$\nu_0(-1 + 1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) + 1/4J$

* Следует отметить, что $\nu_0\delta$ представляет собой выраженный в герцах химический сдвиг, причем $\delta = \sigma_B - \sigma_A$.

частоту незранированного ядра данного вида:

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}. \quad (6-48)$$

В матрице гамильтониана имеется только один отличный от нуля недиагональный элемент:

$$\mathcal{H}_{23} = \frac{1}{2}J. \quad (6-49)$$

Согласно правилу о смешивании функций, принадлежащих различным значениям F_z , $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ сами по себе являются волновыми функциями стационарных состояний. Однако функции $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ смешиваются. Для удобства вычислений введем положительную величину C и угол θ (изменяющийся от 0 до π) при помощи соотношений:

$$C \cos 2\theta = \frac{1}{2}\nu_0(\sigma_B - \sigma_A), \quad C \sin 2\theta = \frac{1}{2}J, \quad (6-50)$$

откуда

$$C = +\frac{1}{2}[(\nu_0 - \delta)^2 + J^2]^{1/2}, \quad (6-51)$$

где $\delta = \sigma_B - \sigma_A$. В табл. 7 значения энергии E_n и волновые функции Φ_n выражены через величины C и θ .

Таблица 7

СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ ДВУХ ЯДЕР АВ

n	Φ_n	E_n
1	$\alpha\alpha$	$\nu_0(1 - \frac{1}{2}\sigma_A - \frac{1}{2}\sigma_B) + \frac{1}{4}J$
2	$\cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha)$	$-\frac{1}{4}J + C$
3	$-\sin \theta (\alpha\beta) + \cos \theta (\beta\alpha)$	$-\frac{1}{4}J - C$
4	$\beta\beta$	$\nu_0(-1 + \frac{1}{2}\sigma_A + \frac{1}{2}\sigma_B) + \frac{1}{4}J$

Так как F_z может меняться только на ± 1 , то разрешены лишь четыре перехода. Относительные интенсивности пропорциональны квадратам соответствующих матричных элементов x -компоненты спина $I_x(A) + I_x(B)$. Например, при переходе $2 \rightarrow 1$

$$[\cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha) | I_x(A) + I_x(B) | \alpha\alpha]^2 = \frac{1}{4}(\cos \theta + \sin \theta)^2 = \frac{1}{4}(1 + \sin 2\theta). \quad (6-52)$$

Частоты линий [по отношению к средней $\nu_0(1 - \frac{1}{2}\sigma_A - \frac{1}{2}\sigma_B)$] и относительные их интенсивности приведены в табл. 8.

Таблица 8

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ ДВУХ ЯДЕР АВ

Переходы	Частоты	Относительные интенсивности
$3 \rightarrow 1$	$\frac{1}{2}J + C$	$1 - \sin 2\theta$
$4 \rightarrow 2$	$-\frac{1}{2}J + C$	$1 + \sin 2\theta$
$2 \rightarrow 1$	$\frac{1}{2}J - C$	$1 + \sin 2\theta$
$4 \rightarrow 3$	$-\frac{1}{2}J - C$	$1 - \sin 2\theta$

Общий характер этого спектра определяется только абсолютной величиной отношения $|J/\nu_0\delta|$ и не зависит от знаков J и $(\sigma_B - \sigma_A)$. Однако отнесение наблюдаемых линий к введенной нумерации определяется знаками обеих величин. Для иллюстрации предположим, что $\sigma_B > \sigma_A$ и $J > 0$. При этом угол 2θ лежит между 0 и $\pi/2$. Рассчитанный при этих предположениях спектр изображен на рис. 43. Если менять J , начиная с малых значений, то спектр будет состоять из двух простых дублетов, превращающихся в симметричную группу

четырех линий, причем интенсивность внутренней пары будет больше интенсивности внешней. В конечном счете две средние линии вырождаются в одну, а внешние запрещаются правилами отбора, в результате чего остается единичный сигнал, соответствующий в пределе группе A_2 . В промежуточной стадии при качественном анализе можно считать левые линии в основном А-линиями, хотя на самом деле переход смешанный, так как при нем происходит одновременно изменение спинового состояния ядра В.

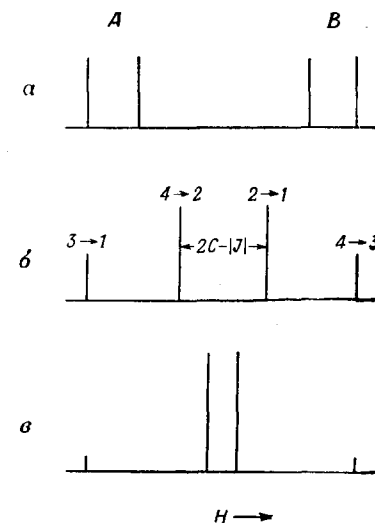


Рис. 43. Типичный спектр двух ядер АВ.

$a - J \ll \nu_0\delta$; $b - J \approx \nu_0\delta$; $c - J \gg \nu_0\delta$. Принято, что $\sigma_B > \sigma_A$ ($\delta > 0$).

Если изменится знак либо $\sigma_B - \sigma_A$, либо J , либо обеих величин одновременно, то на рис. 43 следует изменить обозначения. Так, если $\sigma_B < \sigma_A$, то сигнал от ядра В будет соответствовать меньшей напряженности поля. Если $J < 0$, то $\sin 2\theta$ будет отрицательным и переходы $3 \rightarrow 1$ и $4 \rightarrow 3$ будут относиться к внутренним линиям.

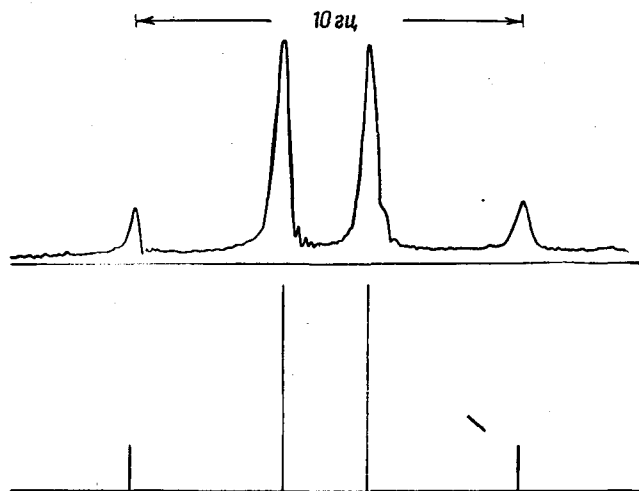
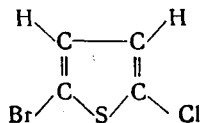


Рис. 44. Протонный спектр 2-бром-5-хлортиофена, снятый на частоте 30,5 Мгц. Внизу — теоретический спектр (Андерсон [10]).

Отсюда ясно, что из спектра АВ невозможно определить ни какое из ядер сильнее экранировано, ни знак константы спин-спинового взаимодействия.

Из спектра группы АВ нетрудно найти численные значения параметров. Расстояние между двумя левыми или двумя правыми линиями равно $|J|$. Расстояние между внутренними линиями равно $2C - |J|$. Отсюда можно найти C и при помощи уравнения (6-51) — химический сдвиг $|\delta|$.

2-бром-5-хлортиофен. Примером соединения, в котором протонный спектр типа АВ не осложнен влиянием других ядер, служит 2-бром-5-хлортиофен:

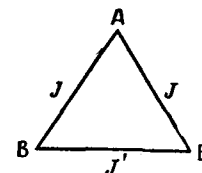


Ядра углерода и серы не обладают магнитными моментами, а быстрая квадрупольная релаксация устраняет влияние ядер хлора и брома на протонный спектр. Хан и Максвелл [179] первыми исследовали это соединение, применив метод спинового эха. Спектр при медленном прохождении был получен Андерсоном [10]. Он изображен на рис. 44. Анализируя спектр, Андерсон нашел

$$\begin{aligned} |\nu_0 \delta| &= 4,7 \pm 0,2 \text{ гц}, \\ |J| &= 3,9 \pm 0,2 \text{ гц}. \end{aligned} \quad (6-53)$$

Вычисленное на основании этих значений отношение интенсивностей внутренней и внешней линий равно $0,22 \pm 0,01$ гц, в то время как экспериментальное значение равно $0,195 \pm 0,020$ гц. Ясно, что такое хорошее совпадение служит сильным аргументом в пользу принятого вида эмпирического гамильтониана.

6. Три ядра АВ₂. В системе трех ядер, из которых два эквивалентны, имеются две различные константы (J и J') спин-спинового взаимодействия:



Эта конфигурация симметрична относительно отражения в плоскости, перпендикулярной стороне ВВ и проходящей через ядро А. В силу этого целесообразно воспользоваться базисными функциями симметрии. Для двух ядер В эти функции равны $\alpha\alpha$, $(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$, $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$, $\beta\beta$. Комбинируя их с функциями α или β ядра А, получим весь базис, приведенный в табл. 9 вместе с соответствующими диагональными матричными элементами оператора $\mathcal{H}$. Символы s и a означают соответственно симметричную и антисимметричную функции. Индексы указывают на значения компоненты полного спина. Два единственных отличных от нуля недиагональных матричных элемента равны

$$(1s_{1/2} | \mathcal{H} | 2s_{1/2}) = (1s_{-1/2} | \mathcal{H} | 2s_{-1/2}) = \frac{J}{\sqrt{2}}. \quad (6-54)$$

Функции $s_{3/2}$, $a_{1/2}$, $a_{-1/2}$ и $s_{-3/2}$ не смешиваются и, следовательно, сами по себе являются волновыми функциями стационарных

Таблица 9

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ СИММЕТРИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАМИЛЬТОНИАНА ТРЕХ ЯДЕР АВ₂

Обозначения функций	Базисные функции симметрии	Диагональные матричные элементы $\mathcal{H}_{nn}$
$s_{3/2}$	$\alpha\alpha\alpha$	$\nu_0 (3/2 - 1/2\sigma_A - \sigma_B) + 1/2J + 1/4J'$
$1s_{1/2}$	$\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$\nu_0 (1/2 - 1/2\sigma_A) + 1/4J'$
$2s_{1/2}$	$\beta\alpha\alpha$	$\nu_0 (1/2 + 1/2\sigma_A - \sigma_B) - 1/2J + 1/4J'$
$1s_{-1/2}$	$\alpha\beta\beta$	$\nu_0 (-1/2 - 1/2\sigma_A + \sigma_B) - 1/2J + 1/4J'$
$2s_{-1/2}$	$\beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$\nu_0 (-1/2 + 1/2\sigma_A) + 1/4J'$
$s_{-3/2}$	$\beta\beta\beta$	$\nu_0 (-3/2 + 1/2\sigma_A + \sigma_B) + 1/2J + 1/4J'$
$a_{1/2}$	$\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$\nu_0 (1/2 - 1/2\sigma_A) - 3/4J'$
$a_{-1/2}$	$\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$\nu_0 (-1/2 + 1/2\sigma_A) - 3/4J'$

состояний. Чтобы найти функции стационарных состояний, соответствующие $\Delta F_z = \pm 1/2$, необходимо решить вековое уравнение второго порядка. Введем положительные величины C_+ , C_- и углы θ_+ , θ_- при помощи соотношений:

$$\begin{aligned} C_+ \cos 2\theta_+ &= 1/2\nu_0(\sigma_B - \sigma_A) + 1/4J, \\ C_+ \sin 2\theta_+ &= \frac{J}{\sqrt{2}}, \\ C_- \cos 2\theta_- &= 1/2\nu_0(\sigma_B - \sigma_A) - 1/4J, \\ C_- \sin 2\theta_- &= \frac{J}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (6-55)$$

Так как

$$\delta = \sigma_B - \sigma_A, \quad (6-56)$$

то

$$\begin{aligned} C_+ &= \frac{1}{2} [(\nu_0\delta)^2 + (\nu_0\delta)J + 9/4J^2]^{1/2}, \\ C_- &= \frac{1}{2} [(\nu_0\delta)^2 - (\nu_0\delta)J + 9/4J^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (6-57)$$

Соответствующие волновые функции и значения энергии приведены в табл. 10. В этой таблице состояния обозначены в соответствии с их поведением в пределе больших химических сдвигов, когда базисные функции становятся функциями стационарных состояний. Так, через $1s'_{1/2}$ обозначено то состояние, функция которого при большом значении химического сдвига δ переходит в базисную функцию $1s_{1/2}$.

Таблица 10

СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ ТРЕХ ЯДЕР АВ₂

Состояния	Собственные функции	Собственные значения
$1s'_{1/2}$	$\cos \theta_+ \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2} + \sin \theta_+ \beta\alpha\alpha$	$1/2\nu_0(1 - \sigma_B) + 1/4(J' - J) + C_+$
$2s'_{1/2}$	$-\sin \theta_+ \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2} + \cos \theta_+ \beta\alpha\alpha$	$1/2\nu_0(1 - \sigma_B) + 1/4(J' - J) - C_+$
$1s'_{-1/2}$	$\cos \theta_- \alpha\beta\beta + \sin \theta_- \beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$1/2\nu_0(-1 + \sigma_B) + 1/4(J' - J) + C_-$
$2s'_{-1/2}$	$-\sin \theta_- \alpha\beta\beta + \cos \theta_- \beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$1/2\nu_0(-1 + \sigma_B) + 1/4(J' - J) - C_-$

Так как разрешены переходы только между состояниями одной и той же симметрии, и из них только такие, для которых $\Delta F_z = \pm 1$, то, очевидно, разрешено всего девять переходов: восемь между симметричными состояниями и один между антисимметричными. Частоты линий и их относительные интенсивности приведены в табл. 11. Каждый переход можно назвать А-или В-переходом в соответствии с его характером при предельно большом химическом сдвиге. Обозначения в таблице соответствуют случаю $\sigma_B > \sigma_A$, т. е. случаю, когда ядро В экранировано сильнее ядра А. При этом θ_+ и θ_- стремятся к 0 при $\delta \rightarrow \infty$. Так, например, переход $2s'_{1/2} \rightarrow 1s'_{1/2}$ становится переходом $\beta\alpha\alpha \rightarrow \alpha\alpha\alpha$ и поэтому называется А-переходом, так как в этом пределе изменяется спиновое состояние только ядра А. Переход $1s'_{-1/2} \rightarrow 2s'_{-1/2}$ становится в пределе переходом $\alpha\beta\beta \rightarrow \beta\alpha\alpha$ и не может быть назван ни А-, ни В-переходом. В пределе он соответствует одновременному изменению спинов всех трех ядер, и линию, которая ему соответствует, можно назвать *комбинированной*. В действительности этот переход в пределе запрещен, а в общем случае имеет малую, но отличную от нуля интенсивность. Этот же переход запрещен и в другом предельном случае — нулевого химического сдвига. Если $\sigma_B < \sigma_A$, т. е. если ядро А экранировано сильнее, то θ_+ и θ_- стремятся к $\pi/2$ при $\delta \rightarrow -\infty$; в таком случае в табл. 11 необходимо некоторое изменение обозначений.

Частоты и интенсивности всех линий не зависят от константы взаимодействия ядер В, что представляет собой частный случай общего положения, установленного в предыдущем разделе. С точностью до масштабного фактора вид спектра определяется только безразмерным отношением $J/\nu_0\delta$. Вид спектров для ряда значений этого отношения при $\sigma_B > \sigma_A$ ($\delta > 0$) и $J > 0$ показан

Таблица 11

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ
В СПЕКТРЕ ГРУППЫ ТРЕХ ЯДЕР АВ₂

Переходы	Происхождение а)	Частоты	Относительные интенсивности
1. $2s'_{1/2} \rightarrow s_{3/2}$	A	$\nu_0 [1 - 1/2 (\sigma_A + \sigma_B)] + 3/4 J + C_+$	$(\sqrt{2} \sin \theta_+ - \cos \theta_+)^2$
2. $2s'_{-1/2} \rightarrow 1s'_{1/2}$	A	$\nu_0 (1 - \sigma_B) + C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \sin (\theta_+ - \theta_-) + \cos \theta_+ \cos \theta_-]^2$
3. $a_{-1/2} \rightarrow a_{1/2}$	A	$\nu_0 (1 - \sigma_A)$	1
4. $s_{-3/2} \rightarrow 1s'_{-1/2}$	A	$\nu_0 [1 - 1/2 (\sigma_A + \sigma_B)] - 3/4 J + C_-$	$(\sqrt{2} \sin \theta_- + \cos \theta_-)^2$
5. $1s'_{-1/2} \rightarrow 1s'_{1/2}$	B	$\nu_0 (1 - \sigma_B) + C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \cos (\theta_+ - \theta_-) + \cos \theta_+ \sin \theta_-]^2$
6. $1s'_{1/2} \rightarrow s_{3/2}$	B	$\nu_0 [1 - 1/2 (\sigma_A + \sigma_B)] + 3/4 J - C_+$	$(\sqrt{2} \cos \theta_+ + \sin \theta_+)^2$
7. $2s'_{-1/2} \rightarrow 2s'_{1/2}$	B	$\nu_0 (1 - \sigma_B) - C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \cos (\theta_+ - \theta_-) - \sin \theta_+ \cos \theta_-]^2$
8. $s_{-3/2} \rightarrow 2s'_{-1/2}$	B	$\nu_0 [1 - 1/2 (\sigma_A + \sigma_B)] - 3/4 J - C_-$	$(\sqrt{2} \cos \theta_- - \sin \theta_-)^2$
9. $1s_{-1/2} \rightarrow 2s'_{1/2}$	Комб.	$\nu_0 (1 - \sigma_B) - C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \sin (\theta_+ - \theta_-) + \sin \theta_+ \sin \theta_-]^2$

а) При условии что $\sigma_B > \sigma_A$.

на рис. 45. Если $\sigma_B > \sigma_A$ и $J < 0$, то вид спектра будет такой же, но нумерация линий в табл. 11 должна быть несколько изменена. При перемене знака $\sigma_B - \sigma_A$ правая и левая части спектра меняются местами: сигналы от ядер В будут соответствовать меньшим значениям напряженности поля. Таким образом, из спектра группы АВ₂ можно найти знак только $\sigma_B - \sigma_A$, знак же константы спин-спинового взаимодействия остается неопределенным.

В табл. 11 можно заметить следующие закономерности, полезные при практическом анализе спектров.

1. В спектре ядра А имеется линия 3, положение которой не зависит от спин-спинового взаимодействия.

2. Соответствующее положение в спектре ядер В — это середина между линиями 5 и 7.

В табл. 12 для ряда значений величины $J/\nu_0(\sigma_B - \sigma_A)$ приведены численные значения частот линий, отвечающих табл. 11.

Таблица 12

ПРИВЕДЕННЫЕ ЧАСТОТЫ В СПЕКТРЕ ТРЕХ ЯДЕР АВ₂ а)

$\frac{J}{\nu_0(\sigma_B - \sigma_A)}$	1 (A)	2 (A)	3 (A)	4 (A)	5 (B)	6 (B)	7 (B)	8 (B)	9 (комб.)
0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-2
0,1	0,105	0,010	0	-0,095	-0,950	-0,955	-1,050	-1,055	-2,010
0,2	0,218	0,040	0	-0,178	-0,904	-0,918	-1,096	-1,122	-2,040
0,3	0,338	0,088	0	-0,250	-0,862	-0,888	-1,138	-1,200	-2,088
0,4	0,463	0,153	0	-0,310	-0,826	-0,863	-1,174	-1,290	-2,153
0,5	0,593	0,233	0	-0,360	-0,797	-0,843	-1,203	-1,390	-2,233
0,6	0,726	0,326	0	-0,400	-0,774	-0,826	-1,226	-1,500	-2,326
0,7	0,862	0,429	0	-0,433	-0,755	-0,812	-1,245	-1,617	-2,429
0,8	1,000	0,540	0	-0,460	-0,740	-0,800	-1,260	-1,740	-2,540
0,9	1,140	0,658	0	-0,482	-0,729	-0,790	-1,271	-1,868	-2,658
1,0	1,281	0,781	0	-0,500	-0,719	-0,781	-1,281	-2,000	-2,781
1,2	1,566	1,038	0	-0,528	-0,706	-0,766	-1,294	-2,272	-3,038
1,4	1,855	1,306	0	-0,549	-0,696	-0,755	-1,304	-2,551	-3,306
1,6	2,146	1,581	0	-0,564	-0,690	-0,746	-1,310	-2,836	-3,581
1,8	2,438	1,862	0	-0,576	-0,685	-0,738	-1,315	-3,124	-3,862
2,0	2,732	2,146	0	-0,586	-0,682	-0,732	-1,318	-3,414	-4,146

а) Частоты измерены в единицах химического сдвига по отношению к линии 3.

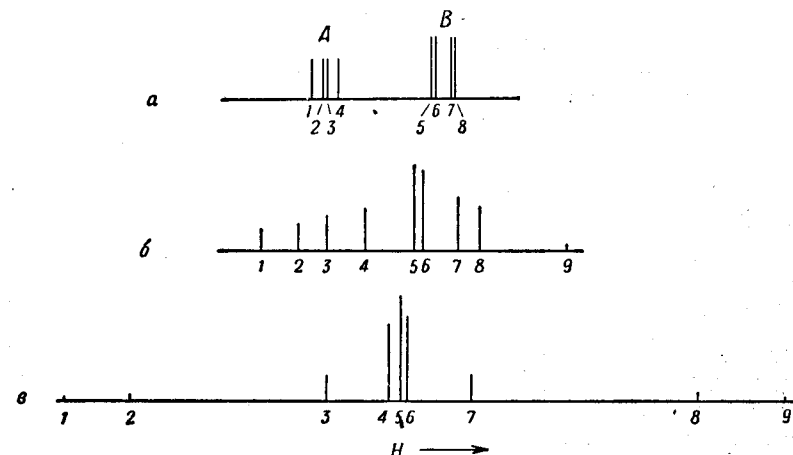


Рис. 45. Типичные теоретические спектры системы трех ядер АВ₂, рассчитанные в предположении, что $\sigma_B > \sigma_A$.

а. $\frac{J}{\nu_0(\sigma_B - \sigma_A)} = 0,1$; б. $\frac{J}{\nu_0(\sigma_B - \sigma_A)} = 0,5$; в. $\frac{J}{\nu_0(\sigma_B - \sigma_A)} = 2,0$.

Положение линии 3 принято за начало отсчета, а масштаб выбран так, чтобы химический сдвиг был равен единице.

В практическом анализе спектров может оказаться затруднительным разрешение близких линий, в особенности линий 5 и 6. Значения константы J и химического сдвига δ лучше всего определять, подбирая при помощи табл. 12 такое значение $J/\nu_0\delta$, при

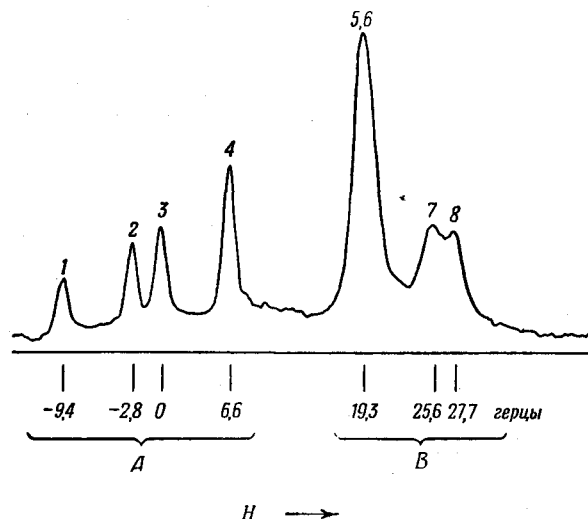


Рис. 46. Спектр кольцевых протонов 2,6-лутидина, снятый на частоте 40 Мгц. Нумерация переходов такая же, как в табл. 11 (Бернштейн, Попл и Шнейдер [37]).

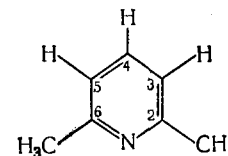
А — протон в положении 4; В — протоны в положениях 3 и 5.

котором получится наилучшее совпадение с наблюдаемой картиной спектра.

Пример спектра типа АВ₂ приводился ранее в разделе 5-2, где на рис. 40 были изображены спектры ядер F¹⁹ молекулы ClF₃¹⁹, снятые при различных приложенных полях. Этот рисунок иллюстрирует, как сигналы от ядер А и В могут быть разделены при увеличении напряженности приложенного поля и, следовательно, уменьшения отношения $J/\nu_0\delta$. На практике, однако, часто встречаются спектры, для которых это отношение не может быть сделано достаточно малым даже при наибольших достижимых полях; в этих случаях следует применять простые правила анализа спектров первого порядка.

2,6-лутидин. В качестве примера спектра группы АВ₂ Бернштейн, Попл и Шнейдер [37] сняли на частоте 40 Мгц и проана-

лизировали спектры кольцевых протонов 2,6-лутидина:



В этой молекуле кольцевые протоны представляют собой изолированную группу, так как вследствие большого расстояния их взаимодействие с протонами метильных групп мало. Полученный спектр, изображенный на рис. 46, несомненно относится к типу АВ₂. При $J/\nu_0\delta = 0,375$ получено хорошее совпадение по всему спектру. Соответствующее изменение масштаба дает

$$\begin{aligned} \nu_0(\sigma_B - \sigma_A) &= 21,9 \text{ гц}, \\ J &= \pm 8,2 \text{ гц}. \end{aligned} \quad (6-58)$$

Частоты и интенсивности линий, вычисленные при помощи этих значений, сопоставлены с экспериментальными данными в табл. 13. Линии 5 и 6 не разрешены, что находится в согласии с рассчитанным малым расстоянием между ними. Комбинированная линия 9 не наблюдается, так как она очень слаба.

Таблица 13

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СПЕКТРОВ
2,6-ЛУТИДИНА

Линии	Частоты (в герцах по отношению к линии 3)		Относительные интенсивности	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент
1	-9,4	-9,4	0,47	0,45
2	-3,0	-2,8	0,68	0,75
3	0	0	1,00	0,9
4	6,5	6,6	1,86	1,6
5	18,3	19,3	2,85	5,0
6	19,0		2,52	
7	25,5	25,6	1,46	3,3
8	27,7	27,7	1,16	
9	46,7		0,0025	

в. Четыре ядра АВ₃. Сходным образом можно рассмотреть спектр системы, состоящей из четырех ядер, три из которых эквивалентны. Так как эквивалентны три ядра, то состояние

можно квалифицировать, согласно представлениям группы симметрии C_{3v} , как A_1 или E . Чтобы не писать лишнего индекса, будем пользоваться обозначениями A или E , как для группы C_3 . Базисные функции симметрии для ядер B_3 выписаны ранее (табл. 5), так что их нужно только скомбинировать с функциями α и β ядра A , чтобы получить полный набор. Так как состояния E дважды вырождены, то нет необходимости повторять вычисления для обеих компонент. Поэтому будет рассмотрена только одна компонента, а в конечном результате все интенсивности E -переходов будут удвоены. Таким образом, придется иметь дело только с базисными функциями $(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)/\sqrt{2}$ и $(\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta)/\sqrt{2}$, опустив другие функции представления E , приведенные в табл. 5.

Полученный таким образом набор базисных функций приведен в табл. 14 вместе с соответствующими диагональными матричными элементами гамильтониана. (Константа взаимодействия ядер B опущена, так как известно, что она не влияет на наблюдаемый спектр.) Уровни энергии находятся при помощи диагонализации подматриц из табл. 14, и разрешенные переходы определяются на основании правил отбора по симметрии и по условию $\Delta F_z = \pm 1$.

Таблица 14

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР AB_3

Состояния	Базисные функции	Диагональные матричные элементы	Недиагональные матричные элементы
A_2	$\alpha\alpha\alpha$	$\nu_0(2 - 1/2\sigma_A - 3/2\sigma_B) + 3/4 J$	$\left. \begin{array}{l} \nu_0(1 - 1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) + 1/4 J \\ \nu_0(1 + 1/2\sigma_A - 3/2\sigma_B) - 3/4 J \end{array} \right\} \sqrt{3} J/2$
$1A_1$	$\alpha(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{3}$	$\nu_0(1 - 1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) + 1/4 J$	
$2A_1$	$\beta\alpha\alpha$	$\nu_0(1 + 1/2\sigma_A - 3/2\sigma_B) - 3/4 J$	
$1A_0$	$\alpha(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)/\sqrt{3}$	$\nu_0(-1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) - 1/4 J$	$\left. \begin{array}{l} \nu_0(1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) - 1/4 J \\ \nu_0(-1 - 1/2\sigma_A + 3/2\sigma_B) - 3/4 J \end{array} \right\} J$
$2A_0$	$\beta(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{3}$	$\nu_0(1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) - 1/4 J$	
$1A_{-1}$	$\alpha\beta\beta\beta$	$\nu_0(-1 - 1/2\sigma_A + 3/2\sigma_B) - 3/4 J$	
$2A_{-1}$	$\beta(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)/\sqrt{3}$	$\nu_0(-1 + 1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) + 1/4 J$	$\left. \begin{array}{l} \nu_0(-2 + 1/2\sigma_A + 3/2\sigma_B) + 3/4 J \\ \nu_0(1 - 1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) + 1/4 J \end{array} \right\} \sqrt{3} J/2$
A_{-2}	$\beta\beta\beta\beta$	$\nu_0(-2 + 1/2\sigma_A + 3/2\sigma_B) + 3/4 J$	
E_1	$\alpha\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$\nu_0(1 - 1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B) + 1/4 J$	
$1E_0$	$\alpha\beta(\beta\alpha - \alpha\beta)/\sqrt{2}$	$\nu_0(-1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) - 1/4 J$	$\left. \begin{array}{l} \nu_0(-1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) - 1/4 J \\ \nu_0(+1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) - 1/4 J \end{array} \right\} -1/2 J$
$2E_0$	$\beta\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$\nu_0(+1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) - 1/4 J$	
E_{-1}	$\beta\beta(\beta\alpha - \alpha\beta)/\sqrt{2}$	$\nu_0(-1 + 1/2\sigma_A + 1/2\sigma_B) + 1/4 J$	

Если снова ввести обозначение

$$\delta = \sigma_B - \sigma_A$$

и четыре новых величины

$$\begin{aligned} D_1 &= 1/2 [(\nu_0\delta + J)^2 + 3J^2]^{1/2}, \\ D_0 &= 1/2 [(\nu_0\delta)^2 + 4J^2]^{1/2}, \\ D_{-1} &= 1/2 [(\nu_0\delta - J)^2 + 3J^2]^{1/2}, \\ D'_0 &= 1/2 [(\nu_0\delta)^2 + J^2]^{1/2}, \end{aligned} \quad (6-59)$$

то оказывается возможным выразить частоты линий в явном виде. Они приведены в табл. 15 (указана только одна компонента каждого E -перехода) вместе с данными о происхождении

Таблица 15

ЧАСТОТЫ В СПЕКТРЕ ГРУППЫ ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР AB_3 ,
[по отношению к $\nu_0(1 - 1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B)$]

Переходы	Происхождение а)	Частоты
1. $2A'_1 \rightarrow A_2$	A	$J + D_1$
2. $2A'_0 \rightarrow 1A'_1$	A	$-1/2\nu_0\delta + D_1 + D_0$
3. $2E'_0 \rightarrow E_1$	A	$1/2J + D'_0$
4. $2A'_{-1} \rightarrow 1A'_0$	A	$-1/2\nu_0\delta + D_0 + D_{-1}$
5. $E_{-1} \rightarrow 1E'_0$	A	$-1/2J + D'_0$
6. $A_{-2} \rightarrow 1A'_{-1}$	A	$-J + D_{-1}$
7. $1A'_{-1} \rightarrow 1A'_0$	B	$-1/2\nu_0\delta + D_0 - D_{-1}$
8. $1E'_0 \rightarrow E_1$	B	$1/2J - D'_0$
9. $1A'_0 \rightarrow 1A'_1$	B	$-1/2\nu_0\delta + D_1 - D_0$
10. $1A'_1 \rightarrow A_2$	B	$J - D_1$
11. $2A'_0 \rightarrow A'_1$	B	$-1/2\nu_0\delta - D_1 + D_0$
12. $2A'_{-1} \rightarrow 2A'_0$	B	$-1/2\nu_0\delta - D_0 + D_{-1}$
13. $E_{-1} \rightarrow 2E'_0$	B	$-1/2J - D'_0$
14. $A_{-2} \rightarrow 2A'_{-1}$	B	$-J - D_{-1}$
15. $1A'_{-1} \rightarrow 2A'_0$	Комб.	$-1/2\nu_0\delta - D_0 - D_{-1}$
16. $1A'_0 \rightarrow 2A'_1$	Комб.	$-1/2\nu_0\delta - D_1 - D_0$

а) В предположении, что $\sigma_B > \sigma_A$.

линий. В спектрах типа AB_3 имеются две комбинированные линии. Из наблюдавшихся спектров к этому типу относится спектр протонного резонанса метилмеркаптана [4].

6-6. СПЕКТРЫ НЕСИММЕТРИЧНОЙ СИСТЕМЫ ТРЕХ СПИНОВ

Рассмотрим теперь вид спектра группы трех неэквивалентных ядер ABC , каждое из которых имеет спин $1/2$. В такой системе нет элементов симметрии. Однако если имеются разные ядра или если некоторые химические сдвиги велики, то задача упрощается и может быть проведен полный анализ спектра.

а. Спектры первого порядка трех ядер со спином $1/2$. Спектр трехспиновой системы имеет наиболее простой вид в случае,

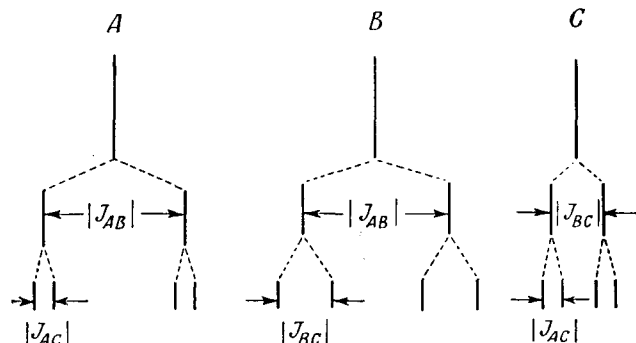


Рис. 47. Спектры первого порядка трех неэквивалентных ядер. Расстояния между квартетами велики по сравнению с константами взаимодействия.

когда все три ядра различны или если их химические сдвиги велики по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия. При этих условиях простые мультипликативные функции (6-6) будут хорошо аппроксимировать волновые функции стационарных состояний и можно применить методы расчета спектров первого порядка. Каждое ядро в спектре будет давать простой квартет из четырех линий равной интенсивности. Взаимодействие с ядром B расщепляет сигнал ядра A , и каждая компонента образовавшегося дублета расщепляется еще на две вследствие взаимодействия с ядром C . Такое расщепление иллюстрируется на рис. 47. Эти же рассуждения применимы и к другим ядрам.

Расстояние между внешними линиями квартета ядра A равно $|J_{AB}| + |J_{AC}|$, а между внутренними — $|(|J_{AB}| - |J_{AC}|)|$. Из спектра только ядра A нельзя определить, какая из констант $|J_{AB}|$ или $|J_{AC}|$ больше, но это можно установить из спектров ядер B и C , где расщепление внешних пар равно $|J_{AB}| + |J_{BC}|$ и $|J_{BC}| + |J_{AC}|$ соответственно. Величина и знак $|J_{AB}| - |J_{AC}|$ определяется из разности расщеплений. Следовательно, из спектра первого порядка можно определить величину констант взаимодействия $|J_{AB}|$, $|J_{AC}|$ и $|J_{BC}|$, но не их знаки. Ниже будет показано, что некоторые сведения о знаках можно получить в случае, когда химические сдвиги имеют тот же порядок величины, что и константы спин-спинового взаимодействия.

б. Спектр трех ядер ABC в общем случае. Чтобы рассмотреть все случаи спектров трех ядер со спином $1/2$, необходимо исходить из полной матрицы гамильтониана. Введем обозначения ν_A , ν_B и ν_C для резонансных частот трех ядер в поле H_0 (измеренных в герцах) в отсутствие спин-спинового взаимодействия, т. е.

$$\nu_i = \frac{\gamma_i H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i), \quad i = A, B, C. \quad (6-60)$$

Полный набор базисных функций и соответствующие диагональные матричные элементы даны в табл. 16. Не равны нулю сле-

Таблица 16

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ ТРЕХ ЯДЕР ABC

Базисные функции а)	F_z	Диагональные матричные элементы $\mathcal{H}_{nn}$
1. $\alpha\alpha\alpha$	$3/2$	$1/2(\nu_A + \nu_B + \nu_C) + 1/4(J_{AB} + J_{BC} + J_{CA})$
2. $\alpha\alpha\beta$	$1/2$	$1/2(\nu_A + \nu_B - \nu_C) + 1/4(J_{AB} - J_{BC} - J_{CA})$
3. $\alpha\beta\alpha$	$1/2$	$1/2(\nu_A - \nu_B + \nu_C) + 1/4(-J_{AB} - J_{BC} + J_{CA})$
4. $\beta\alpha\alpha$	$1/2$	$1/2(-\nu_A + \nu_B + \nu_C) + 1/4(-J_{AB} + J_{BC} - J_{CA})$
5. $\alpha\beta\beta$	$-1/2$	$1/2(\nu_A - \nu_B - \nu_C) + 1/4(-J_{AB} + J_{BC} - J_{CA})$
6. $\beta\alpha\beta$	$-1/2$	$1/2(-\nu_A + \nu_B - \nu_C) + 1/4(-J_{AB} - J_{BC} + J_{CA})$
7. $\beta\beta\alpha$	$-1/2$	$1/2(-\nu_A - \nu_B + \nu_C) + 1/4(J_{AB} - J_{BC} - J_{CA})$
8. $\beta\beta\beta$	$-3/2$	$1/2(-\nu_A - \nu_B - \nu_C) + 1/4(J_{AB} + J_{BC} + J_{CA})$

а) Как и в предыдущих таблицах, спиновые волновые функции отдельных ядер пишутся в алфавитном порядке, например, $\alpha\beta\alpha = \alpha(A)\beta(B)\alpha(C)$.

дующие недиагональные матричные элементы:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{23} &= \mathcal{H}_{67} = \frac{1}{2}J_{BC}, \\ \mathcal{H}_{34} &= \mathcal{H}_{56} = \frac{1}{2}J_{AB}, \\ \mathcal{H}_{24} &= \mathcal{H}_{57} = \frac{1}{2}J_{AC}.\end{aligned}\quad (6-61)$$

Из правила отбора $\Delta F_z = \pm 1$ видно, что возможны 15 переходов (вместо 12 для спектров первого порядка). В общем случае полный анализ такого спектра затруднителен, так как для нахождения уровней энергии при данных значениях параметров необходимо решать кубическое вековое уравнение.

в. Спектр трех ядер АВХ. Большого успеха можно достичь в тех случаях, когда в системе имеются ядра двух различных видов, или когда сигналы одного из трех ядер расположены на большом расстоянии от сигналов остальных ядер. Такую систему называют системой АВХ. Спектры системы АВХ обсуждались в работах [464, 37, 161].

Полная матрица гамильтониана системы АВХ приведена в табл. 16 и в формулах (6-61), где нужно только С заменить на Х. Добавочное упрощение связано с тем, что базисные мультипликативные функции, отвечающие различным значениям компоненты спина ядра Х не смешиваются, вследствие чего функции 2 и 7 можно считать приближенно волновыми функциями стационарных состояний. Таким образом, вековое уравнение будет иметь второй порядок. Уровни энергии и волновые функции могут быть записаны в явном аналитическом виде при помощи новых положительных величин D_+ , D_- и углов φ_+ и φ_- , определяемых соотношениями:

$$\begin{aligned}D_+ \cos 2\varphi_+ &= \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) + \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}), \\ D_+ \sin 2\varphi_+ &= \frac{1}{2}J_{AB}, \\ D_- \cos 2\varphi_- &= \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) - \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}), \\ D_- \sin 2\varphi_- &= \frac{1}{2}J_{AB},\end{aligned}\quad (6-62)$$

откуда следует, что

$$D_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ [\nu_A - \nu_B \pm \frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})]^2 + J_{AB}^2 \right\}^{1/2}. \quad (6-63)$$

Волновые функции стационарных состояний, образованные из смешивающихся базисных функций, приведены в табл. 17. Поскольку рассматривается случай, когда ядра А и В принадлежат к одному и тому же изотопу, химический сдвиг между А и В определяется разностью $\nu_A - \nu_B$. Без потери общности можно предположить, что σ_B больше, чем σ_A , т. е. $\nu_A > \nu_B$. В табл. 17

Таблица 17

СМЕШАННЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И УРОВНИ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ ТРЕХ ЯДЕР АВХ

Состояния	Волновые функции	Уровни энергии
3'	$\cos \varphi_+ (\alpha\beta\alpha) + \sin \varphi_+ (\beta\alpha\alpha)$	$\frac{1}{2}\nu_X - \frac{1}{4}J_{AB} + D_+$
4'	$-\sin \varphi_+ (\alpha\beta\alpha) + \cos \varphi_+ (\beta\alpha\alpha)$	$\frac{1}{2}\nu_X - \frac{1}{4}J_{AB} - D_+$
5'	$\cos \varphi_- (\alpha\beta\beta) + \sin \varphi_- (\beta\alpha\beta)$	$-\frac{1}{2}\nu_X - \frac{1}{4}J_{AB} + D_-$
6'	$-\sin \varphi_- (\alpha\beta\beta) + \cos \varphi_- (\beta\alpha\beta)$	$-\frac{1}{2}\nu_X - \frac{1}{4}J_{AB} - D_-$

состояния обозначены номерами 3', 4', 5' и 6' таким образом, чтобы их волновые функции переходили в базисные мультипликативные функции 3, 4, 5 и 6, когда $\nu_A - \nu_B$ велико.

Теперь можно написать в явном виде выражения для частот и относительных интенсивностей 15 линий. Они приведены в табл. 18, где

$$\nu_{AB} = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) \quad (6-64)$$

обозначает среднюю частоту сигналов от ядер А и В. Линии можно классифицировать по тем линиям в спектре первого порядка, в которые они переходят при возрастании разности $(\nu_A - \nu_B)$. Последние три перехода в этом предельном случае запрещены, и, следовательно, соответствующие им линии в этом смысле можно называть комбинарованными. Переход 13 запрещен при любых значениях $(\nu_A - \nu_B)$, вследствие чего спектр АВХ не может состоять более чем из 14 линий. При очень малом химическом сдвиге $(\nu_A - \nu_B)$ интенсивность линий 14 и 15 возрастает, и их можно считать Х-линиями.

При анализе спектров типа АВХ полезно иметь в виду несколько закономерностей, которые можно заметить в табл. 18. Та часть спектра, которая относится к ядрам АВ (переходы от 1 до 8) состоит из двух отдельных квартетов (1, 3, 5, 7 и 2, 4, 6, 8), каждый из которых по внешнему виду напоминает спектр двухспиновой системы АВ (раздел 6-5). Расщепление внешних пар в обоих квартетах равно J_{AB} , а расстояние между центрами квартетов равно $\frac{1}{2}|J_{AX} + J_{BX}|$, как показано на рис. 48. Последовательность линий не всегда такая, как на рис. 48: она зависит от различных параметров, характеризующих систему.

Первая задача при анализе части спектра АВХ, относящейся к ядрам АВ, заключается в выделении двух квартетов. Интервал $|J_{AB}|$ встречается четыре раза и потому такое выделение

Таблица 18

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ СИСТЕМЫ ТРЕХ ЯДЕР АВХ

Переходы	Происхождение а)	Частоты	Относительные интенсивности
1. $8 \rightarrow 6'$	B	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 - \sin 2\varphi_-$
2. $7 \rightarrow 4'$	B	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$1 - \sin 2\varphi_+$
3. $5' \rightarrow 2$	B	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 + \sin 2\varphi_-$
4. $3' \rightarrow 1$	B	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$1 + \sin 2\varphi_+$
5. $8 \rightarrow 5'$	A	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$1 + \sin 2\varphi_-$
6. $7 \rightarrow 3'$	A	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$1 + \sin 2\varphi_+$
7. $6' \rightarrow 2$	A	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$1 - \sin 2\varphi_-$
8. $4' \rightarrow 1$	A	$\nu_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$1 - \sin 2\varphi_+$
9. $8 \rightarrow 7$	X	$\nu_X - \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
10. $5' \rightarrow 3'$	X	$\nu_X + D_+ - D_-$	$\cos^2(\varphi_+ - \varphi_-)$
11. $6' \rightarrow 4'$	X	$\nu_X - D_+ + D_-$	$\cos^2(\varphi_+ - \varphi_-)$
12. $2 \rightarrow 1$	X	$\nu_X + \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
13. $7 \rightarrow 2$	Комб.	$2\nu_{AB} - \nu_X$	0
14. $5' \rightarrow 4'$	Комб. (X)	$\nu_X - D_+ - D_-$	$\sin^2(\varphi_+ - \varphi_-)$
15. $6' \rightarrow 3'$	Комб. (X)	$\nu_X + D_+ + D_-$	$\sin^2(\varphi_+ - \varphi_-)$

а) См. текст.

можно сделать несколькими способами. Правильное отнесение переходов можно получить путем сопоставления со спектром ядра X, как это описано ниже. После выделения обоих квартетов можно найти величины $|J_{AB}|$, $|J_{AX} + J_{BX}|$, D_+ и D_- , при этом, однако, остается неопределенным, какая именно из последних двух величин представляет собой D_+ , а какая D_- .

Обращаясь к X-спектру, видим, что он состоит из шести линий (в том числе линий 14 и 15), которые образуют три пары, симметричные относительно центральной частоты ν_X . Расщепление наиболее интенсивной пары (переходы 9 и 12) равно $|J_{AX} + J_{BX}|$, что представляет собой удвоенное расстояние между центрами квартетов в АВ-спектре, а это открывает возможность независимой проверки отнесения. Расстояние между внутренними парами равно $2(D_+ + D_-)$ и $2|D_+ - D_-|$, что также может быть проверено сравнением с АВ-спектром.

Часть спектра, относящаяся к ядру X, схематически изображена на рис. 49.

Сведения, которые можно получить из спектра АВХ ограни-

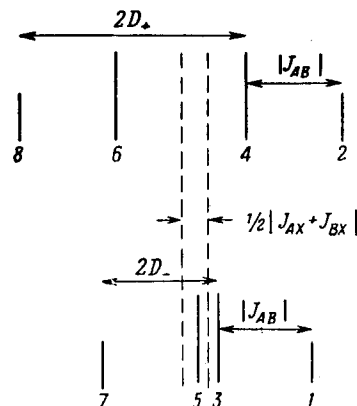


Рис. 48. Схема области АВ в спектре группы АВХ, образованной двумя квартетам. 1, 2, 3, 4 — линии В; 5, 6, 7, 8 — линии А. Нумерация линий соответствует случаю, когда $J_{AX} > J_{BX} > 0$; $\nu_A > \nu_B$.

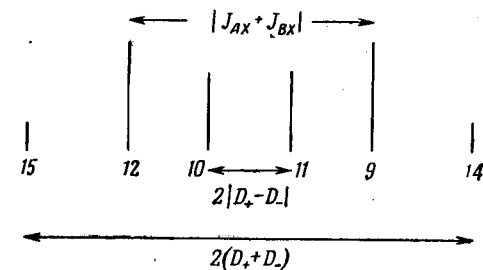
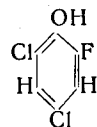


Рис. 49. Схема области X в спектре группы АВХ. Нумерация линий соответствует случаю, когда $J_{AX} > J_{BX} > 0$; $\nu_A > \nu_B$.

чены. Заметим прежде всего, что рассчитанный спектр не изменится, если J_{AB} заменить на $-J_{AB}$; отсюда следует, что мы можем определить только $|J_{AB}|$. Точно так же невозможно определить знаки J_{AX} и J_{BX} порознь, так как, если их одновременно переменить, то никаких видимых изменений не произойдет. Однако можно определить знак отношения J_{AX}/J_{BX} . Действительно, если произвольно допустить, что $D_+ > D_-$ (это одно из тех соотношений, которые не могут быть проверены), и затем полученное из опыта значение J_{AB} также произвольно считать положительным, то при помощи уравнений (6-62) можно найти величины $D_+ \cos 2\varphi_+$ и $D_- \cos 2\varphi_-$. Здесь, однако, открываются две возможности: можно принять, что эти величины имеют одинаковый знак, и можно принять, что их знаки разные. Оба эти варианта ведут к одинаковым частотам линий, но к разному

распределению интенсивностей и к различному характеру изменения спектра при изменении внешнего поля. Если мы можем сделать выбор между этими двумя возможностями, то мы сможем определить, будут ли J_{AX} и J_{BX} иметь один и тот же или разные знаки.

2-Фтор-4,6-дихлорфенол. В качестве примера анализа спектра АВХ и определения знака отношения констант взаимодействия опишем анализ снятых на протонах и на ядрах фтора спектров 2-фтор-4,6-дихлорфенола



Гутовский, Холм, Сайка и Вильямс [161] получили и проанализировали эти спектры наряду со спектрами других соединений такого же типа. Спектры были сняты в поле напряженностью 4165 гс; они показаны на рис. 50.

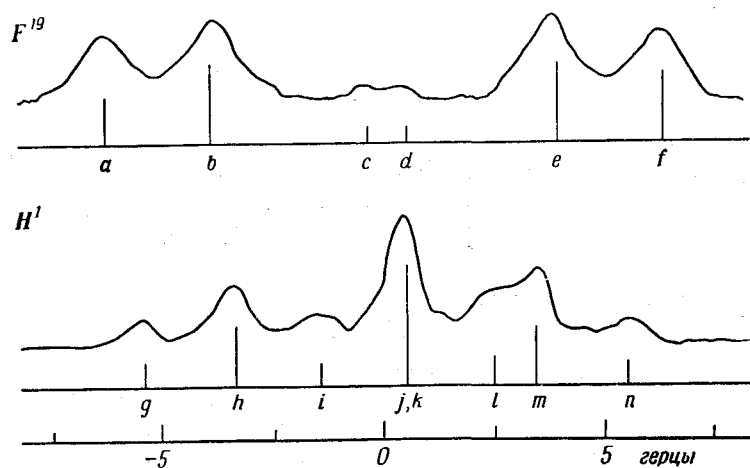


Рис. 50. Экспериментальные и теоретические спектры 2-фтор-4,6-дихлорфенола на ядрах фтора и протонах при напряженности внешнего поля 4165 гс (Гутовский, Холм, Сайка и Вильямс [161]).

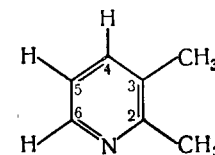
В спектре F^{19} (X-спектр) видны все шесть линий. Наиболее интенсивная пара (b и e) должна быть отнесена к переходам 9 и 12 (табл. 18). Из расщепления этой пары, равного 7,9 гц, находим $|J_{AX} + J_{BX}|$. Два других расстояния в 12,6 и 0,9 гц равны соответственно $2(D_+ + D_-)$ и $2|D_+ - D_-|$.

Какие именно протонные линии образуют квартеты, можно выяснить, рассматривая расстояния между линиями и их интенсивности. Значения четырех расщеплений gh , ij , kl и mn равны между собой и дают значение $|J_{AB}| = 2,3 \pm 0,1$ гц. Эти пары линий можно сгруппировать в квартеты $ghmn$ и $ijkl$ или $ghkl$ и $ijmn$. В первом варианте расстояние между центрами квартетов равно 0,4 гц, во втором 3,9 гц. Так как это расстояние должно быть равно половине расстояния между интенсивными линиями в спектре F^{19} (в X-спектре), то следует принять второй вариант. Значения $(D_+ + D_-)$ и $|D_+ - D_-|$ также согласуются со значениями, полученными из спектра фтора. Если мы произвольно положим $D_+ > D_-$, то найдем $D_+ = 3,35$ гц, $D_- = 2,95$ гц.

Чтобы продвинуться дальше, необходимо рассмотреть интенсивности. Большая интенсивность внешних линий в спектре ядра фтора (в отличие от рис. 49) указывает (табл. 18) на то, что $\sin^2(\varphi_+ - \varphi_-) \approx 1$ или $\varphi_+ - \varphi_- \approx \pm \pi/2$. Это означает, что $\cos 2\varphi_+$ и $\cos 2\varphi_-$ имеют противоположные знаки. При этом из уравнений (6-62) следует, что $\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) - \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX})$ и $\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) + \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX})$ также имеют противоположные знаки, т. е., что $|J_{AX} - J_{BX}|$ больше, чем $2(\nu_A - \nu_B)$. Действительные значения этих величин легко определяются на основании уравнения (6-62). Оказалось, что $|J_{AX} - J_{BX}|$ больше, чем $|J_{AX} + J_{BX}|$, так что константы J_{AX} и J_{BX} должны иметь противоположные знаки. Абсолютные значения J_{AX} и J_{BX} равны соответственно 9,6 и 2,1 гц, химический сдвиг протонов равен 2,1 гц. Сравнение с другими соединениями указывает, что значение 9,6 гц должно быть приписано константе взаимодействия ядра фтора с протоном в орто-положении.

В других спектрах типа АВХ не всегда оказывается возможным наблюдение слабых линий в спектре ядра X. В этих случаях выбор между двумя вариантами отнесения можно попытаться сделать на основании анализа интенсивностей линий в спектре АВ. Гутовский, Холм, Сайка и Вильямс [161] привели ряд примеров такого анализа.

2,3-Лутидин. Кольцевые протоны 2, 3-лутидина



представляют собой пример системы АВХ, в которой все три ядра принадлежат одному и тому же изотопу. Этот спектр был

получен и проанализирован Бернштейном, Поплом и Шнейдером [37]. Наблюдавшийся спектр показан на рис. 51. Он состоит из группы сигналов X, расположенных далеко от спектра АВ. В спектре АВ разрешены все восемь линий, но в спектре X видны только четыре линии, а не шесть, как в предыдущем примере.

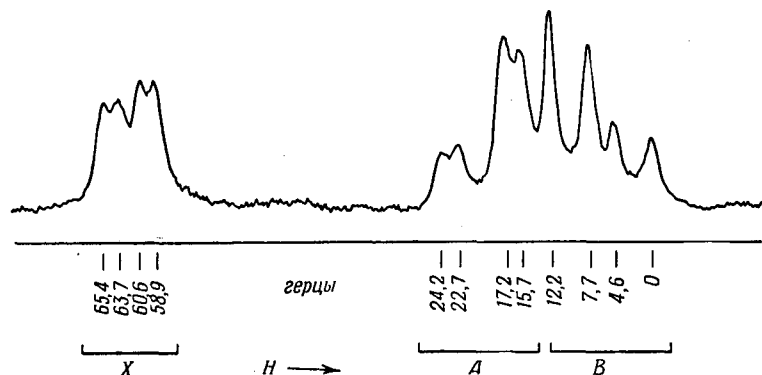


Рис. 51. Спектр кольцевых протонов 2,3-лутидина, снятый на частоте 40 Мгц (Бернштейн, Попл и Шнейдер [37]).

X — протон в положении 6; A — протон в положении 4; B — протон в положении 5.

Данный спектр относится к таким, у которых области A и B не накладываются, и поэтому его можно рассматривать как типичный АВ-спектр, несколько измененный взаимодействием с ядром X.

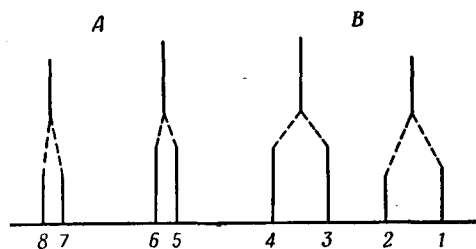


Рис. 52. Связь области АВ в спектре группы АВХ со спектром группы двух ядер АВ.

Если величины J_{BX} и J_{AX} имеют одинаковый знак, то отнесение линий будет таким, какое изображено на рис. 52. То же самое отнесение можно было бы получить, выделив два квартета 1, 3, 5, 7 и 2, 4, 6, 8 типа АВ (рис. 48). Константа взаимодействия J_{AB} , определенная из расстояний между линиями 1—3, 2—4, 5—7 и 6—8, равна 7,35 гц. Дальнейший анализ легко выполняется при

помощи табл. 18 и дает $J_{BX} = 5,0$ гц и $J_{AX} = 1,3$ гц. Химические сдвиги протонов А и В по отношению к правому краю области X равны 43,4 и 55,1 гц соответственно. Возможно, однако, и другое отнесение, которое получится, если поменять местами на рис. 52 номера 3 и 4, 1 и 2; это ведет к противоположным знакам для J_{AX} и J_{BX} . На основании анализа интенсивностей в этом спектре невозможно, однако, сделать выбор между этими двумя вариантами вследствие недостаточной точности измерения интенсивности линий.

6-7. ДВЕ ПАРЫ ДВУХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЯДЕР

В этом разделе будет рассмотрен спектр системы четырех ядер (со спином $1/2$), состоящей из двух пар эквивалентных ядер. Если эти пары образованы ядрами разных элементов или изотопов или если разность их химических сдвигов велика, то система должна быть названа группой A_2X_2 . Мак-Коннел и Рейлли [273] первыми дали теорию спектров группы A_2X_2 , а Попл, Шнейдер и Бернштейн [342] обсудили вопрос о распространении этой теории на общий случай A_2B_2 , когда химический сдвиг нельзя считать большим.

Начнем с того, что выпишем полную матрицу группы A_2B_2 . Пусть ν_A и ν_B представляют собой резонансные частоты в отсутствие спин-спинового взаимодействия:

$$\left. \begin{aligned} \nu_A &= \frac{\gamma_A H_0}{2\pi} (1 - \sigma_A); \\ \nu_B &= \frac{\gamma_B H_0}{2\pi} (1 - \sigma_B). \end{aligned} \right\} \quad (6-65)$$

Примем, что $\nu_A > \nu_B$; в случае ядер одного вида это означает, что σ_B больше σ_A , и, если спектр снимается при изменении напряженности внешнего поля при фиксированной частоте, то сигналы от В расположены в области большей напряженности поля.

Вообще говоря, система имеет четыре различные константы спин-спинового взаимодействия, как это показано на рис. 53. Когда система обладает плоскостью симметрии, константы J_{13}

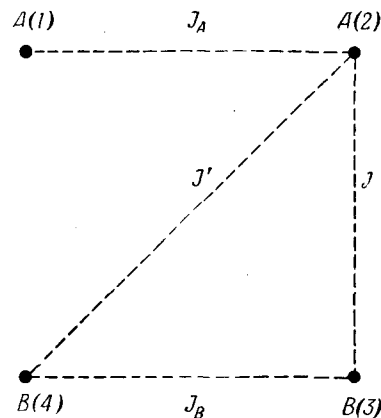


Рис. 53. Константы спин-спинового взаимодействия в системе четырех ядер A_2B_2 .

и J_{24} будут равны J' , а J_{23} и J_{14} равны J . В общем случае $J \neq J'$. Для удобства вычислений введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} K &= J_A + J_B, & L &= J - J', \\ M &= J_A - J_B, & N &= J + J'. \end{aligned} \quad (6-66)$$

В качестве базисных функций следует взять функции симметрии. Эти функции будут либо симметричны (s), либо антисимметричны (a) по отношению к отражению в плоскости симметрии. Мы уже нашли базисные функции симметрии для A_2 и B_2 порознь. Полный набор для A_2B_2 можно получить, взяв все возможные произведения. Эти функции приведены в табл. 19. Индексы, как и раньше, указывают значения F_z . Следует заметить, что функция $3s_0$, которая равна произведению антисимметричных функций, сама симметрична. Конечно, это не единственный способ образования базисных функций симметрии. Например, функции $3s_0$ и $4s_0$ можно заменить функциями $(\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\beta)/\sqrt{2}$ и $(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{2}$. Однако окончательные выражения для уровней энергии и волновых функций не зависят от такого выбора.

Матричные элементы гамильтониана, вычисленные как и раньше, также приведены в табл. 19. Энергии и волновые функции стационарных состояний вычисляются путем диагонализации подматриц $\mathcal{H}$, соответствующих различным типам симметрии и различным значениям F_z . В общем случае определение уровней энергии для состояний s_0 требует решения уравнения четвертого порядка и, следовательно, для уровней энергии невозможно получить явные выражения.

а. Спектры групп четырех ядер A_2X_2 . Анализ спектра существенно упрощается, если химический сдвиг между ядрами А и В велик, или если эти ядра относятся к различным элементам или изотопам. При этом многие вековые детерминанты распадаются на произведения детерминантов меньшего порядка. Из базисных функций, приведенных в табл. 19, могут смешиваться только пары $3s_0$, $4s_0$ и $1a_0$, $2a_0$. Определив углы θ_s и θ_a при помощи соотношений

$$\cos 2\theta_s : \sin 2\theta_s : 1 = K : L : (K^2 + L^2)^{1/2}; \quad (6-67)$$

$$\cos 2\theta_a : \sin 2\theta_a : 1 = M : L : (M^2 + L^2)^{1/2}, \quad (6-68)$$

запишем выражения для уровней энергии и функций стационарных состояний, соответствующих смешивающимся базисным функциям, в виде, приведенном в табл. 20. Остальные уровни

Таблица 19

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ И ПОЛНАЯ МАТРИЦА ГАМИЛЬТониАНА $\mathcal{H}$
СИСТЕМЫ ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР A_2B_2

Функции а)	А	В	Диагональные матричные элементы б)	Недиагональные матричные элементы
s_2	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha$	$\nu_A + \nu_B + 1/2 N$	
$1s_1$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	ν_B	$(1s_1 \mathcal{H} 2s_1) = 1/2 N$
$2s_1$	$\alpha\alpha$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	ν_A	
$1s_0$	$\beta\beta$	$\alpha\alpha$	$-\nu_A + \nu_B - 1/2 N$	$(1s_0 \mathcal{H} 2s_0) = 0$ $(2s_0 \mathcal{H} 3s_0) = 1/2 L$
$2s_0$	$\alpha\alpha$	$\beta\beta$	$\nu_A - \nu_B - 1/2 N$	$(1s_0 \mathcal{H} 3s_0) = 1/2 L$ $(2s_0 \mathcal{H} 4s_0) = 1/2 N$
$3s_0$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-K$	$(1s_0 \mathcal{H} 4s_0) = 1/2 N$ $(3s_0 \mathcal{H} 4s_0) = -1/2 L$
$4s_0$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	0	
$1s_{-1}$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$-\nu_B$	$(1s_{-1} \mathcal{H} 2s_{-1}) = 1/2 N$
$2s_{-1}$	$\beta\beta$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-\nu_A$	
s_{-2}	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$-\nu_A - \nu_B + 1/2 N$	
$1a_1$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	$\nu_B - 1/2 K - 1/2 M$	$(1a_1 \mathcal{H} 2a_1) = -1/2 L$
$2a_1$	$\alpha\alpha$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\nu_A - 1/2 K + 1/2 M$	
$1a_0$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-1/2 K + 1/2 M$	$(1a_0 \mathcal{H} 2a_0) = -1/2 L$
$2a_0$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-1/2 K - 1/2 M$	
$1a_{-1}$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$-\nu_B - 1/2 K - 1/2 M$	$(1a_{-1} \mathcal{H} 2a_{-1}) = -1/2 L$
$2a_{-1}$	$\beta\beta$	$2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-\nu_A - 1/2 K + 1/2 M$	

а) Применены обычные обозначения. Так, $\alpha\alpha\beta\beta$ означает $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\beta(4)$; нумерация такая же, как на рис. 53.

б) Для удобства из всех диагональных матричных элементов вычтено $1/4 K$, что не сказывается при вычислении частот линий.

энергии равны просто диагональным матричным элементам $\mathcal{H}$, приведенным в табл. 19 (с заменой ν_B на ν_X).

Возможные переходы определяются при помощи правил отбора по симметрии и по условию: либо $\Delta F_z(A) = \pm 1$, либо $\Delta F_z(X) = \pm 1$. Например, такой переход, как $2s_0 \rightarrow 1s_1$, запрещен, несмотря на то, что $\Delta F_z = 1$, так как $\Delta F_z(X) = 2$ (комбинированный переход). В результате получим всего 24 перехода, из которых 12 представляют собой А-переходы [$\Delta F_z(A) = \pm 1$] и остальные 12 — Х-переходы [$\Delta F_z(X) = \pm 1$]. Частоты и

Таблица 20

СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР A_2X_2

Состояния	Собственные функции	Собственные значения энергии
$3s'_0$	$(3s_0) \cos \theta_s + (4s_0) \sin \theta_s$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$
$4s'_0$	$-(3s_0) \sin \theta_s + (4s_0) \cos \theta_s$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$
$1a'_0$	$(1a_0) \cos \theta_a - (2a_0) \sin \theta_a$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$
$2a'_0$	$(1a_0) \sin \theta_a + (2a_0) \cos \theta_a$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$

относительные интенсивности А-линий даны в табл. 21. В точности такие же значения (с центром в ν_X) получатся и для 12 Х-переходов.

Таблица 21

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРЕ ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР A_2X_2

Переходы	Частоты по отношению к ν_A	Относительные интенсивности
1. $1s_1 \rightarrow s_2$	$\frac{1}{2}N$	1
2. $1s_0 \rightarrow 1s_1$	$\frac{1}{2}N$	1
3. $s_{-2} \rightarrow 1s_{-1}$	$-\frac{1}{2}N$	1
4. $1s_{-1} \rightarrow 2s_0$	$-\frac{1}{2}N$	1
5. $3s'_0 \rightarrow 2s_1$	$\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s$
6. $2s_{-1} \rightarrow 4s'_0$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s$
7. $4s'_0 \rightarrow 2s_1$	$\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s$
8. $2s_{-1} \rightarrow 3s'_0$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s$
9. $2a'_0 \rightarrow 2a_1$	$\frac{1}{2}M + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a$
10. $2a_{-1} \rightarrow 1a'_0$	$-\frac{1}{2}M + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a$
11. $1a'_0 \rightarrow 2a_1$	$\frac{1}{2}M - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a$
12. $2a_{-1} \rightarrow 2a'_0$	$-\frac{1}{2}M - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a$

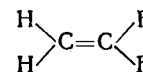
Из табл. 21 следует, что спектр ядер А состоит из:

1. Интенсивного дублета (переходы 1, 2, 3, 4) с центром при частоте ν_A и расщеплением $N = J + J'$,

2. Двух симметричных квартетов (5, 6, 7, 8 и 9, 10, 11, 12) также с центром при ν_A . Отнесение внешних и внутренних линий каждого квартета зависит от знаков K и M , но внутренние линии всегда интенсивнее.

Когда в спектре можно выделить эти характерные мультиплеты, то из них легко найти абсолютные значения L и M порошь и значения K и M . Однако отличить K от M невозможно. Соответственно нельзя ни определить знаки констант спин-спинового взаимодействия, ни отличить J_A от J_B или J от J' .

1, 1-Дифторэтилен. Хорошим примером системы A_2X_2 является молекула 1, 1-дифторэтилена



Мак-Коннел, Мак-Лейн и Рейли [273] получили и проанализировали спектры этого соединения на протонах и на ядрах фтора (при фиксированной частоте 40 Мгц). Оба спектра одинаковы, что соответствует теории. Спектр на ядрах F^{19} показан на рис. 54.

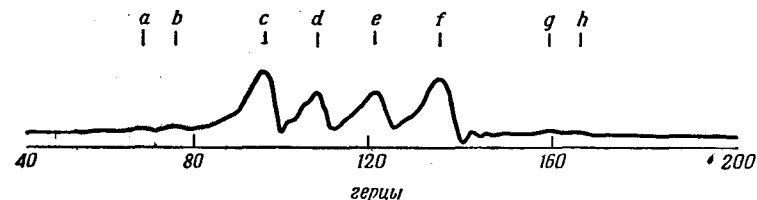


Рис. 54. Спектр 1,1-дифторэтилена на ядрах фтора, снятый на частоте 40 Мгц (Мак-Коннел, Мак-Лейн и Рейли [273]).

Как и видно из рисунка, общий характер этого спектра соответствует предсказаниям теории. Наиболее высокие пики c и f образуют интенсивный дублет, четыре самых крайних слабых сигнала (a , b , g и h) представляют собой внешние линии двух квартетов.

Внутренние линии обоих квартетов, очевидно, наложились в точках d и e . Подробный анализ дает следующие экспериментальные значения констант спин-спинового взаимодействия:

$$\begin{aligned} J_{HH} &\approx 4 \text{ гц} & J_{HF, \text{цис}} &\approx 1 \text{ гц} \\ J_{FF} &= 37 \text{ гц} & J_{HF, \text{транс}} &= 34 \text{ гц}, \end{aligned} \quad (6-69)$$

где

$$J_{HH} = J_A, \quad J_{FF} = J_X, \quad J_{HF, \text{транс}} = J' \text{ и } J_{HF, \text{цис}} = J,$$

По указанным выше причинам при помощи только одного спектра F^{19} нельзя определить, к какой из констант взаимодействия J_{FF} или J_{HH} относится значение 37 гц; невозможно также сделать выбор между константами взаимодействия в *цис*- и *транс*-положениях. Принятое отнесение основано на сравнении с константами взаимодействия в других молекулах [273].

б. Анализ спектров группы A_2B_2 . Если химический сдвиг между двумя парами одного порядка величины с константами спин-спинового взаимодействия, то для определения функций s_0 необходимо решить вековое уравнение четвертого порядка. Однако порядок остальных детерминантов не превосходит двух, вследствие чего возможно получить явное аналитическое выражение для энергий и волновых функций остальных состояний. Для упрощения выражений введем следующие углы, определяемые соотношениями:

$$\begin{aligned} \cos 2\varphi : \sin \varphi : 1 &= \nu_0\delta : N : [(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}, \\ \cos 2\psi_{\pm} : \sin 2\psi_{\pm} : 1 &= (\nu_0\delta + M) : L : [(\nu_0\delta \pm M)^2 + L^2]^{1/2}, \end{aligned} \quad (6-70)$$

где

$$\nu_0\delta = \nu_0(\sigma_B - \sigma_A) = \nu_A - \nu_B. \quad (6-71)$$

Уровни энергии и волновые функции всех состояний, за исключением группы s_0 , приведены в табл. 22.

Возможные переходы обозначим согласно тому, в какие переходы они будут превращаться при увеличении химического сдвига. Так, переход $1s'_1 \rightarrow s_2$, например, назовем А-переходом. При некоторых других переходах, таких, как $1s'_{-1} \rightarrow 1s'_0$, происходит изменение спинового состояния трех ядер. Следовательно, в пределе эти переходы запрещены. Таких переходов четыре, и все они дают комбинированные линии малой интенсивности. На них мы останавливаться не будем. Остальные 24 перехода при достаточно больших химических сдвигах превращаются в две рассмотренные выше группы по 12 линий. Детальное изучение матрицы гамильтониана показывает, что группа линий от ядра А всегда является зеркальным отражением группы линий В относительно центра $1/2(\nu_A + \nu_B)$. Следовательно, необходимо вычислить частоты и интенсивности только 12 линий, переходящих при больших δ в те, которые приведены в табл. 21. Мы их будем нумеровать таким же образом.

Из 12 линий шесть связаны с состояниями группы s_0 , а остальные имеют частоты и интенсивности, приведенные в табл. 23.

в. Спектры группы A_2B_2 с равными константами взаимодействия А и В. Если две константы взаимодействия ядер А и В,

Таблица 22

ЯВНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ СИСТЕМЫ ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР A_2B_2

Состояния	Уровни энергии	Волновые функции
s_2	$\nu_A + \nu_B + 1/2 N$	s_2
$1s'_1$	$1/2 (\nu_A + \nu_B) - 1/2 [(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}$	$(1s_1) \cos \varphi - (2s_1) \sin \varphi$
$2s'_1$	$1/2 (\nu_A + \nu_B) + 1/2 [(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}$	$(1s_1) \sin \varphi + (2s_1) \cos \varphi$
$1s'_{-1}$	$-1/2 (\nu_A + \nu_B) + 1/2 [(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}$	$(1s_{-1}) \cos \varphi + (2s_{-1}) \sin \varphi$
$2s'_{-1}$	$-1/2 (\nu_A + \nu_B) - 1/2 [(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}$	$-(1s_{-1}) \sin \varphi + (2s_{-1}) \cos \varphi$
s_{-2}	$-(\nu_A + \nu_B) + 1/2 N$	s_{-2}
$1a'_1$	$1/2 (\nu_A + \nu_B) - 1/2 K -$ $-1/2 [(\nu_0\delta + M)^2 + L^2]^{1/2}$	$(1a_1) \cos \psi_+ + (2a_1) \sin \psi_+$
$2a'_1$	$1/2 (\nu_A + \nu_B) - 1/2 K +$ $+ 1/2 [(\nu_0\delta + M)^2 + L^2]^{1/2}$	$-(1a_1) \sin \psi_+ + (2a_1) \cos \psi_+$
$1a'_0$	$-1/2 K + 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$(1a_0) \cos \theta_a - (2a_0) \sin \theta_a$
$2a'_0$	$-1/2 K - 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$(1a_0) \sin \theta_a + (2a_0) \cos \theta_a$
$1a'_{-1}$	$-1/2 (\nu_A + \nu_B) - 1/2 K +$ $+ 1/2 [(\nu_0\delta - M)^2 + L^2]^{1/2}$	$(1a_{-1}) \cos \psi_- - (2a_{-1}) \sin \psi_-$
$2a'_{-1}$	$-1/2 (\nu_A + \nu_B) - 1/2 K -$ $- 1/2 [(\nu_0\delta - M)^2 + L^2]^{1/2}$	$(1a_{-1}) \sin \psi_- + (2a_{-1}) \cos \psi_-$

J и J' (рис. 53) равны, то согласно разделу 6-4, спектр не будет зависеть от J_A и J_B и его вид будет определяться только отношением $J/\nu_0\delta$. Это следует также из полной матрицы гамильтониана (табл. 19). Так как $L = 0$, то базисная функция $3s_0$ не смешивается с другими, т. е. становится собственной функцией стационарного состояния. В то же время переходы 5 и 8, связанные с состоянием $3s_0$, запрещены. Кроме того, не смешиваются между собой антисимметричные состояния. Это означает, что переходы 9 и 12 запрещаются.

Теперь число разрешенных А-переходов уменьшается до восьми, из которых два (10 и 11 в табл. 23) всегда вырождены. Полный спектр все еще симметричен относительно центра. В табл. 24 даны численные значения частот линий ядра А для ряда значений $J/\nu_0\delta$. Частоты измерены по отношению к центру спектра в единицах $\nu_0\delta$. Типичный спектр (половина) изображен на

Таблица 23

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ А-ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ ГРУППЫ
ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР A_2B_2

Переходы	Частоты по отношению к $1/2 (\nu_A + \nu_B)$	Интенсивности
1. $1s'_1 \rightarrow s_2$	$1/2 N + 1/2 [(\nu_0 \delta)^2 + N^2]^{1/2}$	$1 - \sin 2\varphi$
2. $1s'_0 \rightarrow s'_1$		
3. $s_{-2} \rightarrow 1s'_{-1}$	$-1/2 N + 1/2 [(\nu_0 \delta)^2 + N^2]^{1/2}$	$1 + \sin 2\varphi$
4. $1s'_{-1} \rightarrow 2s'_0$		
5. $3s'_0 \rightarrow 2s'_1$		
6. $2s'_{-1} \rightarrow 4s'_0$		
7. $4s'_0 \rightarrow 2s'_1$		
8. $2s'_{-1} \rightarrow 3s'_0$		
9. $2a'_0 \rightarrow 2a'_1$	$1/2 [(\nu_0 \delta + M)^2 + L^2]^{1/2} + 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 (\theta_a - \psi_+)$
10. $2a'_{-1} \rightarrow 1a'_0$	$1/2 [(\nu_0 \delta - M)^2 + L^2]^{1/2} + 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 (\theta_a + \psi_-)$
11. $1a'_0 \rightarrow 2a'_1$	$1/2 [(\nu_0 \delta + M)^2 + L^2]^{1/2} - 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 (\theta_a - \psi_+)$
12. $2a'_{-1} \rightarrow 2a'_0$	$1/2 [(\nu_0 \delta - M)^2 + L^2]^{1/2} - 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 (\theta_a + \psi_-)$

Таблица 24

ЧАСТОТЫ А-ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ ГРУППЫ A_2B_2 С ДВУМЯ РАВНЫМИ
КОНСТАНТАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР А И В, ВЫРАЖЕННЫЕ
В ЕДИНИЦАХ $\nu_0 \delta$ а)

$J/\nu_0 \delta$	Переходы (см. табл. 23)						
	4	3	10, 11	6	7	2	1
0,1	0,401	0,410	0,500	0,508	0,512	0,599	0,610
0,2	0,309	0,339	0,500	0,524	0,554	0,694	0,739
0,3	0,233	0,283	0,500	0,535	0,631	0,785	0,883
0,4	0,176	0,240	0,500	0,536	0,744	0,872	1,040
0,5	0,134	0,207	0,500	0,528	0,886	0,955	1,207
0,75	0,077	0,151	0,500	0,482	1,320	1,158	1,651
1,00	0,052	0,118	0,500	0,429	1,807	1,363	2,118

а) По отношению к центру спектра.

рис. 55, где показана также связь между данными линиями и триплетом предельного случая A_2X_2 . Полезно отметить, что положение вырожденной пары линий непосредственно дает значение частоты ν_A и, следовательно, химического сдвига.

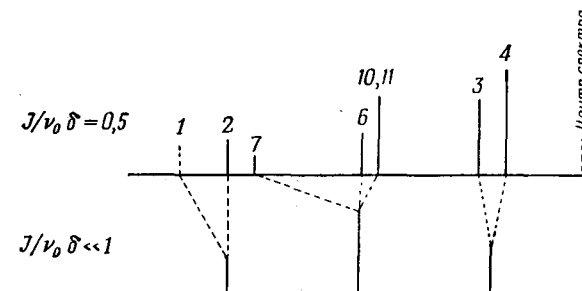


Рис. 55. Типичный спектр (половина) группы A_2B_2 с равными константами взаимодействия ядер А и В. Показана связь с компонентами триплета, соответствующего предельному случаю большого химического сдвига.

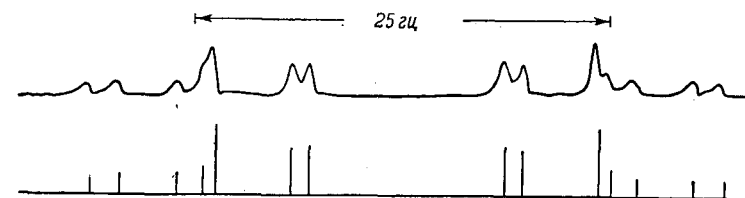
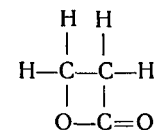


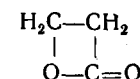
Рис. 56. Протонный спектр β -пропиолактона



снятый на частоте 30,5 Мгц. Внизу показан теоретический спектр (Андерсон [10]).

$\nu_0 \delta_{AB} = 23,0$ гц; $J = J' = 6,1$ гц.

β -Пропиолактон. Примером спектра группы A_2B_2 такого типа служит спектр β -пропиолактона:



Этот спектр был получен (на частоте 30,5 Мгц) и проанализирован Андерсоном [10]. Спектр показан на рис. 56. Равенство двух

констант взаимодействия между ядрами А и В в циклических соединениях такого рода случайно.

г. Сложные спектры A_2B_2 . Спектры A_2B_2 в общем случае довольно сложным образом зависят от относительного химического сдвига и констант спин-спинового взаимодействия. Поэтому здесь уже невозможен простой дедуктивный анализ, который применяется для более простых групп. Однако существует несколько довольно общих классов спектров A_2B_2 , которые, видимо, могут встречаться довольно часто и имеют достаточно характерный вид, чтобы провести хотя бы частичное отнесение спектра. Когда приближенное отнесение линий осуществлено, из явных выражений для частот линий, приведенных в табл. 23, можно определить (методом проб и ошибок) значения необходимых параметров. Некоторую помощь в отнесении может оказать также изучение характера изменения теоретического спектра типа A_2X_2 при непрерывном уменьшении химического сдвига.

Важный класс спектров типа A_2B_2 встречается в молекулах, в которых четыре ядра расположены так, что взаимодействие в одной из пар, например B_2 , значительно сильнее, чем в другой. Подобные группы часто встречаются в таких молекулах, в которых два ядра В расположены относительно близко один к другому, а каждое ядро А — близко к одному ядру В. Такое расположение имеют, например, протоны в орто-замещенных бензола с симметричным расположением заместителей



В такой системе наибольшими константами спин-спинового взаимодействия, вероятно, будут J и J_B (обозначения такие же, как на рис. 53). Из спектра A_2B_2 трудно получить сведения о знаках констант взаимодействия, и в опубликованных работах при анализе предполагалось, что все константы положительны. В соответствии с этим мы будем изучать вид спектра, полагая

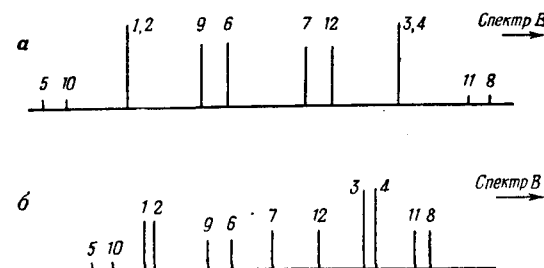
$$\begin{aligned} J &\gg J' > 0, \\ J_B &\gg J_A \geq 0. \end{aligned} \quad (6-72)$$

Кроме того, для удобства нумерации переходов предположим, что $\sigma_B > \sigma_A$, хотя вследствие симметричного характера спектра проверить это невозможно.

Описание спектра в предельном случае A_2X_2 уже было дано; схематически он изображен на рис. 57, а (принятая нумерация

связана с тем, что величина $M = J_A - J_B$ отрицательна). Спектр состоит из двух интенсивных вырожденных дублетов: 1, 2 и 3, 4, и из двух кватетов: 5, 6, 7, 8 и 10, 9, 12, 11. Если $J_A = 0$, т. е. если $K = -M$, то пары 5, 10; 9, 6; 7, 12 и 11, 8 сливаются. Спектр В, который расположен правее изображенной части, имеет такой же вид.

При уменьшении химического сдвига ядра В относительно ядра А спектр меняется характерным образом (рис. 57, б). Та



57. Схема спектра ядра А при $J \gg J' > 0$; $J_B \gg J_A > 0$.

а — в предельном случае A_2X_2 ; б — в общем случае.

часть спектра, которая расположена ближе к области В, становится более интенсивной за счет уменьшения интенсивности внешних линий. В действительности сигналы 5 и 10 могут стать настолько слабыми, что их вовсе нельзя будет наблюдать. Две вырожденные пары 1, 2 и 3, 4 немного расщепляются и имеется тенденция к увеличению расщепления обеих внутренних пар (9, 6 и 7, 12). Если J' не очень мало, то расстояние между линиями 7 и 12 увеличивается сильнее. Если химический сдвиг достаточно мал, крайняя правая пара может пересечь границу спектра В.

Практически при анализе спектров такого типа обычно легко узнать пары 1, 2 и 3, 4 и из линий 1 и 3 при помощи табл. 23 определить химический сдвиг $\nu_0\delta$ и N (равное $J + J'$). Чтобы получить значения других комбинаций констант взаимодействия, можно воспользоваться значениями частот внутренних линий.

Нафталин. Попл, Бернштейн и Шнейдер [342] в качестве примера спектра типа A_2B_2 проанализировали спектр протонного резонанса нафталина. Строго говоря, протоны нафталина принадлежат к типу A_4B_4 . Его спектр, однако, можно рассматривать приближенно как наложение двух спектров A_2B_2 , если пренебречь спин-спиновым взаимодействием различных колец.

На рис. 58 показан весь снятый при 40 Мгц спектр протонного резонанса нафталина, растворенного в диоксane. Указаны также средние положения сигналов по отношению к центру. Следуя обозначениям, принятым ранее в этом разделе, два α -протона обозначены буквой А, два β -протона — буквой В. Примем, что $\sigma_B > \sigma_A$. Это не следует из данного спектра, но подтверждается анализом спектра β -дейтеронафталина. Отнесение сигналов произведено на основании рис. 57. Сигналы с частотой

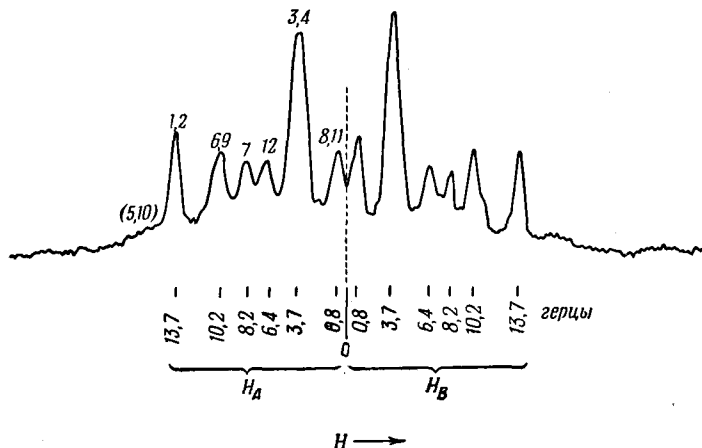


Рис. 58. Полный спектр протонного резонанса и отнесение А-линий нафталина. Спектр снят на частоте 40 Мгц (Попл. Шнейдер и Бернштейн [342]).

3,75 и 13,7 гц приписываются парам 3, 4 и 1, 2. Между этими парами должно бы быть четыре линии, а наблюдается только три. Однако линия при 10,2 гц имеет некоторые признаки дублета, что и отмечено соответствующим отнесением на рис. 58. На основании принятого отнесения можно определить численные значения параметров и, пользуясь ими, проделать независимую проверку отнесения. Из частот линий 1, 3, 9, 11 и 12 (табл. 23) следует:

$$\begin{aligned} N = E_1 - E_3 &= 9,95 \text{ гц}, \\ (M^2 + L^2)^{1/2} = E_9 - E_{11} &= 9,4 \text{ гц}, \\ [(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2} = E_1 + E_3 &= 17,45 \text{ гц}, \\ [(\nu_0\delta + M)^2 + L^2]^{1/2} = E_9 + E_{11} &= 11,0 \text{ гц}. \end{aligned} \quad (6-73)$$

Чтобы получить полный набор констант, необходимо определить еще K , но так как непосредственно этого сделать нельзя,

то принято, что $K = -M$. Это соответствует предположению $J_A = 0$, что обоснованно, так как протоны А разделены большим расстоянием. Полный набор основных параметров, полученный

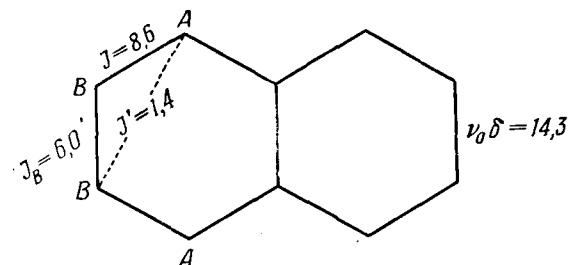


Рис. 59. Химический сдвиг и константы спин-спинового взаимодействия в молекуле нафталина, выраженные в герцах.

таким образом, показан на рис. 59. Теоретический спектр сравнивается с экспериментальным в табл. 25.

Таблица 25

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПРОТОННЫХ СПЕКТРОВ НАФТАЛИНА

Линии	Частоты по отношению к центру спектра, гц		Относительные интенсивности	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент а)
11	0,8	0,8	0,52	1,1
8	1,6		0,45	
4	3,2	3,7	1,87	2,8
3	3,7		1,57	
12	6,1	6,4	0,93	0,9
7	7,5	8,2	0,62	0,6
6	9,9	10,2	0,53	1,3
9	10,2		0,49	
2	13,2	13,7	0,46	1,1
1	13,7		0,43	
10	15,5		0,07	
5	15,8		0,07	

а) Нормированы на полную интенсивность теоретического спектра.

1,2-Хлорбромэтан. 1,2-хлорбромэтан ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}$) характерен для другого класса молекул, дающих спектры типа A_2B_2 .

Спектр этого соединения, снятый на частоте 40 Мгц, изображен на рис. 60.

Хорошо известно, что молекулы такого типа могут существовать в одной из двух изомерных форм. В одной из них два атома галоида находятся в *транс*-положении относительно связи С—С, в другой — в *гош*- (или свернутом) положении. Если бы молекула находилась в одной из *гош*-форм достаточно долго, то мы имели бы спектр четырех неэквивалентных ядер (типа ABCD).

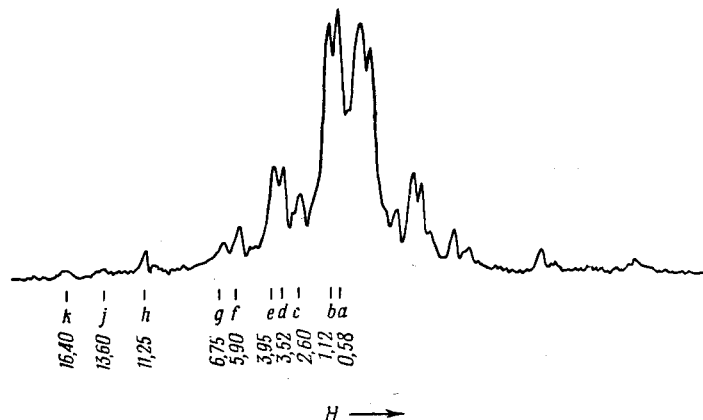


Рис. 60. Полный спектр протонного резонанса жидкого 1,2-хлорбромэтана, снятый при 40 Мгц. Частоты выражены в герцах по отношению к центру спектра (Попл, Шнейдер и Бернштейн [342]).

В действительности наблюдается спектр совершенно симметричный. Отсюда следует, что либо молекула находится в *транс*-форме, либо переходы из одной конфигурации в другую происходят настолько быстро, что константы взаимодействия следует заменить их средними значениями*. Однако следует заметить, что если даже происходит вращение вокруг центральной связи, средние значения констант спин-спинового взаимодействия одного из протонов А с двумя протонами В не обязательно будут равны (т. е. $J \neq J'$). Это подтверждается тем фактом, что наблюдаемый спектр содержит по крайней мере 20 линий, а в случае, когда $J = J'$, как указывалось выше в этом разделе, было бы только 14 линий.

При анализе этого спектра в качестве предварительного предположения было принято, что взаимодействие протонов, присоединенных к одному и тому же атому углерода, значительно

* Более детальное обсуждение влияния поворотной изомерии на спектры замещенных этана дано в разделе 13.4.

сильнее взаимодействия протонов, присоединенных к разным атомам углерода. Это значит, что K (равное $J_A + J_B$) велико. Обратившись к полной матрице гамильтониана (табл. 19), видим, что базисная функция $3s_0$ не смешивается с функциями $1s_0$, $2s_0$ и $4s_0$. Вследствие этого переходы 5 и 8 запрещены и число А-переходов уменьшается с 12 до 10, что и наблюдается. Отсюда следует далее, что уровни энергии симметричных состояний не зависят от L (равное $J - J'$), вследствие чего линии 1, 2, 3, 4, 6 и 7, вызванные переходами между этими состояниями, будут иметь те же частоты, что и в спектре для случая $J = J'$ (табл. 24). Так, крайний сигнал k следует поэтому отнести к переходу 1, а сигнал b — к переходу 3. Из явных выражений для частот этих линий (табл. 23) можно найти значения N (равные $J + J'$) и химического сдвига $\nu_0\delta$.

Хотя K и велико, разность M (равная $J_A - J_B$) может быть мала, и частоты линий, соответствующих переходам между антисимметричными состояниями: 9, 10, 11 и 12, могут и не совпадать с частотами в случае $J = J'$. Выражения для частот, приведенные в табл. 23, показывают, что эти линии образуют две пары, расщепление которых одинаково. Наиболее обоснованным будет отнесение этих линий к сигналам g , f , d и c . Отсюда можно определить численные значения M и L . Далее, рассчитав положения остальных линий, находим, что сигналы a , e , h и j соответствуют переходам 4, 6, 2 и 7 с точностью до ошибок эксперимента и, таким образом, получаем независимое подтверждение принятого отнесения.

В результате получаются следующие значения химического сдвига и констант спин-спинового взаимодействия:

$$\begin{aligned}\nu_0\delta &= \pm 8,9 \text{ гц}, \\ N = J + J' &= 15,2 \text{ гц}, \\ L = J - J' &= \pm 3,1 \text{ гц}, \\ M = J_A - J_B &= \pm 1,0 \text{ гц}.\end{aligned}\tag{6-74}$$

Значение K определить нельзя, но, видимо, оно достаточно велико, чтобы сделать невозможным сколько-нибудь заметное смешивание базисной функции $3s_0$ с другими функциями.

6-8. МЕТОДЫ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Спектры, в которых расстояния между сигналами от неэквивалентных ядер малы, вообще говоря, следует анализировать на основании решения полного векового уравнения. Однако во многих случаях расстояние между сигналами все же достаточно

велико, чтобы спектр имел большое сходство с картиной мультиплетов первого порядка, соответствующих большим химическим сдвигам. В таких условиях может оказаться целесообразнее применение приближенного метода теории возмущений, а не точное решение задачи.

Андерсон [10] развил теорию возмущений для расчета спектров нескольких групп эквивалентных ядер A, B, C, ..., удовлетворяющих условию, что взаимодействие между ядрами любых двух групп характеризуется только одной константой. Это и есть условие, при котором, если расстояния между сигналами достаточно велики, применима теория спектров первого порядка. Как показано в разделе 6-4, вид таких спектров совершенно не зависит от констант взаимодействия внутри группы эквивалентных ядер. Следовательно, ими можно пренебречь.

В начале рассмотрим две группы A и B, состоящие из n_A и n_B ядер соответственно. Пусть J_{AB} — константа взаимодействия ядер A и B; тогда, следуя разделу 6-4, гамильтониан можно записать в форме

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}, \\ \mathcal{H}^{(0)} &= \nu_A F_z(A) + \nu_B F_z(B), \\ \mathcal{H}^{(1)} &= J_{AB} \mathbf{F}(A) \cdot \mathbf{F}(B),\end{aligned}\quad (6-75)$$

где $\mathbf{F}(A)$ и $\mathbf{F}(B)$ — суммарные спины групп A и B [ср. (6-42)]. Теперь будем считать гамильтониан спин-спинового взаимодействия $\mathcal{H}^{(1)}$ возмущением, изменяющим собственные значения и собственные функции гамильтониана $\mathcal{H}^{(0)}$. Первый порядок теории возмущений дает простое правило о мультиплетах, выведенное в разделе 6-4. Здесь мы будем исследовать расщепление и смещение уровней с точностью до более высоких порядков теории возмущений.

Построение базисных функций симметрии группы n_A эквивалентных ядер обсуждалось в разделе 6-2. Так как оператор $[\mathbf{F}(A)]^2$ коммутирует с $F_z(A)$, то в качестве базисных функций можно выбрать собственные функции обоих операторов. Поэтому можно приписать базисным функциям квантовые числа F_A и m_A , причем $F_A(F_A + 1)$ будет представлять собой собственное значение $[\mathbf{F}(A)]^2$ и m_A — собственное значение $F_z(A)$. Число F_A может принимать положительные значения $1/2 n_A$; $1/2 n_A - 1$; ..., а m_A — значения $F_A, F_A - 1, \dots$. Базисные функции симметрии системы n_B ядер аналогичным образом можно обозначить квантовыми числами F_B и m_B . Данная классификация подобна той, которая была предложена в разделе 6-2

на основании анализа групп симметрии. Так, для двух эквивалентных ядер три симметричные функции (табл. 4) соответствуют $F = 1$ и $m = 0, \pm 1$, а антисимметричная функция $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$ соответствует $F = 0, m = 0$. Однако необходимо иметь в виду, что состояния системы более чем двух эквивалентных ядер *неполностью* определены квантовыми числами F и m . Например, значения F группы трех ядер равны $3/2$ или $1/2$. Четыре состояния с $F = 3/2$ соответствуют четырем различным значениям m , но существуют *два* состояния с $F = 1/2$ и $m = 1/2$ и *два* состояния с $F = 1/2$ и $m = -1/2$. Из функций, приведенных в табл. 5, следует, что они соответствуют дважды вырожденным состояниям $(E)_{1/2}$ и $(E)_{-1/2}$. Это обстоятельство должно учитываться при расчете интенсивностей.

Таким образом, каждое невозмущенное состояние, т. е. состояние, отвечающее предельному случаю большого химического сдвига, будем обозначать четырьмя квантовыми числами F_A, m_A, F_B и m_B . Теория возмущений с точностью до первого порядка дает

$$\epsilon(F_A, m_A, F_B, m_B) = \nu_A m_A + \nu_B m_B + J_{AB} m_A m_B. \quad (6-76)$$

Рассчитывая второй порядок теории возмущений, следует учесть смешивание состояний, недиагональные матричные элементы между которыми отличны от нуля*. Таким образом, поправки к значениям энергии с точностью до второго порядка теории возмущений имеют вид [52, 10]:

$$\begin{aligned}\epsilon^2(F_A, m_A, F_B, m_B) &= \\ &= \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\nu_A - \nu_B} \{m_A [F_B(F_B + 1) - m_B^2] - m_B [F_A(F_A + 1) - m_A^2]\}. \quad (6-77)\end{aligned}$$

Сложив (6-76) и (6-77), получим исправленные значения энергии. Частоту линии, соответствующей переходу между состояниями $(F_A, m_A - 1, F_B, m_B)$ и (F_A, m_A, F_B, m_B) (A-переход) получим, определяя разность соответствующих полных энергий, что дает

$$\nu = \nu_A + J_{AB} m_B + \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\nu_A - \nu_B} [F_B(F_B + 1) - m_B(m_B + 1) + 2m_A m_B]. \quad (6-78)$$

* Единственный не исчезающий матричный элемент находится при помощи операторов сдвига (Кондон и Шортли [97]). Он равен

$$\begin{aligned}\langle F_A, m_A \pm 1, F_B, m_B \pm 1 | \mathbf{F}(A) \cdot \mathbf{F}(B) | F_A, m_A, F_B, m_B \rangle &= \\ &= [(F_A - m_A)(F_A + m_A + 1)(F_B + m_B)(F_B - m_B + 1)]^{1/2}.\end{aligned}$$

Первые два члена в правой части этой формулы дают простые мультиплеты, а третий член — их расщепление.

Полученный результат легко распространяется на любое число групп эквивалентных ядер, удовлетворяющих тем же условиям. Если $R = A, B, \dots$ обозначает группу, то уравнение (6-78) для частоты А-перехода принимает вид*:

$$\nu = \nu_A + \sum_{R \neq A} J_{AR} m_R + \frac{1}{2} \sum_{R \neq A} \frac{J_{AR}^2}{\nu_A - \nu_R} [F_R(F_R + 1) - m_R(m_R + 1) + 2m_A m_R]; \quad (6-79)$$

с той же точностью относительные интенсивности соответствующих переходов равны

$$(F_A - m_A + 1)(F_A + m_A) \left(1 - 2 \sum_{R \neq A} \frac{J_{AR} m_R}{\nu_A - \nu_R} \right). \quad (6-80)$$

Расчеты легко произвести и для более высоких порядков теории возмущений. Поправки третьего порядка были рассчитаны Андерсоном [10]. В наших обозначениях его формулы для поправок второго и третьего порядка к энергиям состояний с квантовыми числами $F_A, m_A, F_B, m_B, \dots$ принимают вид:

$$\begin{aligned} \epsilon^{(2)}(F_A, m_A, F_B, m_B, \dots) = \\ = \frac{1}{4} \sum_R \sum_{S \neq R} \frac{J_{RS}^2}{\nu_R - \nu_S} [m_R(F_S^2 + F_S - m_S^2) - m_S(F_R^2 + F_R - m_R^2)]. \end{aligned} \quad (6-81)$$

$$\begin{aligned} \epsilon^{(3)}(F_A, m_A, F_B, m_B, \dots) = \\ = - \sum_R \sum_{S \neq R} \frac{J_{RS}^3 G(R)}{2(\nu_R - \nu_S)^2} [1/2 G(S) + m_S(1 - m_S + m_R)] - \\ - \sum_R \sum_{S \neq R} \sum_{T \neq R, S} \frac{J_{RS}^2 J_{RT} m_T}{2(\nu_R - \nu_S)^2} [G(S) m_R - G(R) m_S] - \\ - \sum_R \sum_{S \neq R} \sum_{T \neq R, S} \frac{J_{RS} J_{ST} J_{TR} G(T) m_R m_S}{2(\nu_S - \nu_T)(\nu_T - \nu_R)}, \end{aligned} \quad (6-82)$$

где

$$G(R) = (F_R - m_R)(F_R + m_R + 1). \quad (6-83)$$

* Эта формула отличается обозначениями от формулы Андерсона [10] в основном потому, что Андерсон измерял энергию в радианах в секунду, а не в герцах. Кроме того, у него J_{AR} означало константу спин-спинового взаимодействия, выраженную также в радианах в секунду.

Поправка третьего порядка к разности энергий состояний просто равна разности соответствующих значений $\epsilon^{(3)}$.

а. Пять ядер A_2B_3 . Применение приведенных выше общих формул можно иллюстрировать на примере расчета спектра двух групп эквивалентных ядер A_2B_3 , когда все константы J_{AB} равны. Этот случай представляет интерес потому, что спектры

Таблица 26

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРЕ ГРУППЫ A_2B_3 ,
ВЫЧИСЛЕННЫЕ С ТОЧНОСТЬЮ ДО ВТОРОГО ПОРЯДКА

m_A	(F_B, m_B)	Энергия первого порядка	Энергия второго порядка а	Интенсивности
А-переходы: $m_A - 1 \rightarrow m_A$				
1	$(3/2, 3/2)$	$3/2 J$	$3/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$2(1 - 3J/\nu_0 \delta)$
0	$(3/2, 3/2)$	$3/2 J$	0	$2(1 - 3J/\nu_0 \delta)$
1	$(3/2, 1/2)$	$1/2 J$	$2J^2 / \nu_0 \delta$	$2(1 - J/\nu_0 \delta)$
0	$(3/2, 1/2)$	$1/2 J$	$3/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$2(1 - J/\nu_0 \delta)$
1	$(1/2, 1/2)$	$1/2 J$	$1/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$4(1 - J/\nu_0 \delta)^{б)}$
0	$(1/2, 1/2)$	$1/2 J$	0	$4(1 - J/\nu_0 \delta)^{б)}$
0	$(3/2, -1/2)$	$-1/2 J$	$2J^2 / \nu_0 \delta$	$2(1 + J/\nu_0 \delta)$
1	$(3/2, -1/2)$	$-1/2 J$	$3/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$2(1 + J/\nu_0 \delta)$
0	$(1/2, -1/2)$	$-1/2 J$	$1/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$4(1 + J/\nu_0 \delta)^{б)}$
1	$(1/2, -1/2)$	$-1/2 J$	0	$4(1 + J/\nu_0 \delta)^{б)}$
0	$(3/2, -3/2)$	$-3/2 J$	$3/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$2(1 + 3J/\nu_0 \delta)$
1	$(3/2, -3/2)$	$-3/2 J$	0	$2(1 + 3J/\nu_0 \delta)$
m_B	(F_A, m_A)	Энергия первого порядка	Энергия второго порядка	Интенсивности
В-переходы: $m_B - 1 \rightarrow m_B$				
$-1/2$	(1, 1)	J	$1/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$3(1 + 2J/\nu_0 \delta)$
$1/2$	(1, 1)	J	$-1/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$6(1 + 2J/\nu_0 \delta)^{б)}$
$3/2$	(1, 1)	J	$-3/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$3(1 + 2J/\nu_0 \delta)$
$3/2, 1/2, -1/2$	(1, 0)	0	$-1/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$12^{б)}$
$3/2, 1/2, -1/2$	(0, 0)	0	0	$12^{б)}$
$3/2$	(1, -1)	$-J$	$1/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$3(1 - 2J/\nu_0 \delta)$
$1/2$	(1, -1)	$-J$	$-1/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$6(1 - 2J/\nu_0 \delta)^{б)}$
$-1/2$	(1, -1)	$-J$	$-3/2 J^2 / \nu_0 \delta$	$3(1 - 2J/\nu_0 \delta)$

а) Величина $\nu_0 \delta$ равна химическому сдвигу $\nu_A - \nu_B$.

б) Линии, соответствующие наложению нескольких переходов между состояниями с обозначенными квантовыми числами.

такого типа часто встречаются в производных этана типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$, где X — не взаимодействующее с протонами ядро. (Эффективная симметрия возрастает в результате быстрого вращения вокруг связи C—C.)

Квантовое число F_A может принимать значения 0 и 1, F_B — значения $1/2$ и $3/2$. Согласно (6-78), разность энергий состояний $m_A = 1$ и m_A во втором порядке теории возмущений зависит

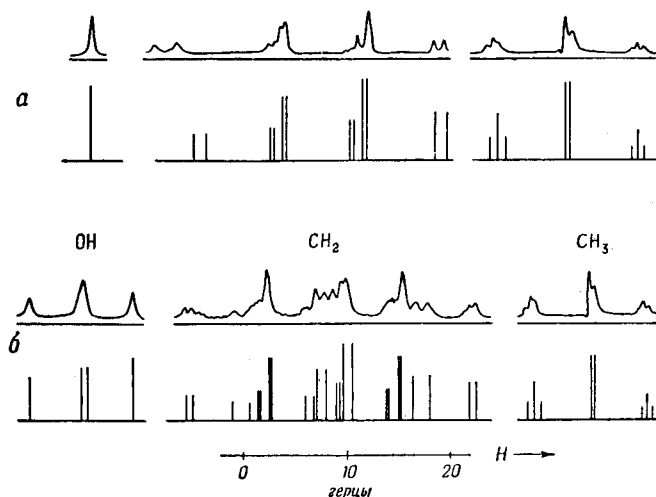


Рис. 61. Спектр высокого разрешения протонов гидроксила, метиленовой и метильной групп этилового спирта.

а — спирт с кислотой; б — чистый спирт. Внизу изображены теоретические спектры, вычисленные по теории возмущений с точностью до второго порядка. Положение линий указано в приближенной частотной шкале.

только от квантовых чисел m_A , F_B и m_B . Аналогичный результат имеем для В-переходов. Поправки первого и второго порядков для всех переходов приведены в табл. 26 вместе с интенсивностями, вычисленными по формуле (6-80) с учетом того, что некоторые из приведенных в таблице переходов на самом деле представляют собой наложения нескольких переходов, обусловленные вырождением соответствующих состояний.

Этиловый спирт. Наиболее яркий пример применения метода теории возмущений был дан Арнольдом [20], который проанализировал спектр высокого разрешения этилового спирта. Как упоминалось в разделе 5-4, достаточно следов кислоты, чтобы вызвать быстрый обмен протонов гидроксила между разными молекулами. По этой причине остальные протоны имеют спектр

рассмотренного выше типа A_2B_3 . На верхней части рис. 61 изображен спектр, снятый на частоте 30 Мгц, и спектр, рассчитанный с точностью до второго порядка на основании формул в табл. 26. Арнольд провел также вычисления с точностью до третьего порядка, что привело к дальнейшему улучшению согласия с экспериментом.

На нижней части рис. 61 изображен спектр очищенного этилового спирта, в котором обмен протонов гидроксила происходит не настолько быстро, чтобы сгладить влияние спин-спинового взаимодействия. Спектр метиловых протонов также становится более сложным; но детали удовлетворительно описываются вычислениями Арнольда, сделанными с точностью до второго порядка теории возмущений.

6-9. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ

Для анализа очень сложных спектров, для которых точные расчеты или расчеты по теории возмущений становятся затруднительными, существует несколько методов, позволяющих все же получить некоторые сведения о химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия. Могут встретиться, однако, спектры слишком простые, чтобы из них можно было получить необходимые сведения, как, например, о константе взаимодействия эквивалентных ядер (с одинаковыми химическими сдвигами). В этом разделе будут изложены три метода, которые могут быть полезными в подобных случаях, именно измерение моментов спектра, одновременное наложение двух переменных полей разной частоты, изучение изотопно замещенных молекул.

а. Метод моментов. Даже в очень сложных случаях полезные сведения можно получить из *моментов спектра*. Андерсон и Мак-Коннел [14] разработали теорию, которая во многих отношениях аналогична теории Ван-Флека [446] моментов спектра твердых тел, учитывающей диполь-дипольное взаимодействие. Прежде чем перейти к изложению теории, следует подчеркнуть, что при измерениях моментов спектра особенно тщательно нужно избегать насыщения. Кроме того, дрейф высокой частоты или магнитного поля или любая неравномерность развертки вызывают искажения и приводят к ошибкам.

Теория моментов принимает наиболее простой вид, когда она применяется к спектрам группы ядер одного и того же изотопа, для которых относительные химические сдвиги одного порядка с константами взаимодействия. Андерсон и Мак-Коннел

называют такую систему отдельной *основной группой* ядер и ее спектр отдельным *основным мультиплетом*. (Если система состоит из ядер разных элементов или изотопов или если химические сдвиги велики, то спектр можно разделить на несколько основных мультиплетов и измерить моменты каждого из них.)

Пусть ν_{mn} — частота линии, вызванной переходами между состояниями m и n , и L_{mn} — ее интенсивность. Тогда r -й момент определяется соотношением:

$$\langle \nu^r \rangle = \frac{\sum_{mn} (\nu_{mn})^r L_{mn}}{\sum_{mn} L_{mn}}. \quad (6-84)$$

Это определение, очевидно, не зависит от выбора единиц для измерения интенсивности. На практике интенсивность линии определяется по площади ее пика.

Первый момент $\langle \nu \rangle$ дает среднюю частоту или центр мультиплета. Положения других линий можно измерить по отношению к центру, введя величины

$$\Delta \nu = \nu - \langle \nu \rangle. \quad (6-85)$$

Моменты по отношению к центру мультиплета (центральные моменты) $\langle (\Delta \nu)^r \rangle$ связаны с моментами $\langle \nu^r \rangle$ известными соотношениями:

$$\begin{aligned} \langle \Delta \nu \rangle &= 0, \\ \langle (\Delta \nu)^2 \rangle &= \langle \nu^2 \rangle - \langle \nu \rangle^2, \\ \langle (\Delta \nu)^3 \rangle &= \langle \nu^3 \rangle - 3 \langle \nu^2 \rangle \langle \nu \rangle + 2 \langle \nu \rangle^3, \\ \langle (\Delta \nu)^4 \rangle &= \langle \nu^4 \rangle - 4 \langle \nu^3 \rangle \langle \nu \rangle + 6 \langle \nu^2 \rangle^2 - 3 \langle \nu \rangle^4. \end{aligned} \quad (6-86)$$

Андерсон и Мак-Коннел [14] нашли выражения для центральных моментов через химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия. Химические сдвиги также удобно измерять по отношению к средней частоте $\langle \nu \rangle$. Так, если ν_i — резонансная частота ядра i в отсутствие спин-спинового взаимодействия, то его химический сдвиг определяется как

$$\Delta \nu_i = \nu_i - \langle \nu \rangle. \quad (6-87)$$

Для системы N ядер, каждое из которых имеет спин I , Андерсон и Мак-Коннел вывели следующие формулы для нескольких

первых моментов*:

$$\langle \Delta \nu \rangle = N^{-1} \sum_i (\Delta \nu_i)^2 = 0, \quad (6-88)$$

$$\langle (\Delta \nu)^2 \rangle = N^{-1} \sum_i (\Delta \nu_i)^2, \quad (6-89)$$

$$\langle (\Delta \nu)^3 \rangle = N^{-1} \sum_i (\Delta \nu_i)^3, \quad (6-90)$$

$$\langle (\Delta \nu)^4 \rangle = N^{-1} \left[\sum_i (\Delta \nu_i)^4 + \frac{2}{3} I(I+1) \sum_{i < j} (\Delta \nu_i - \Delta \nu_j)^2 J_{ij}^2 \right]. \quad (6-91)$$

Уравнение (6-88) указывает, что средняя частота основного мультиплета совпадает с положением центра сигналов, невозмущенных спин-спиновым взаимодействием. Уравнения (6-89) и (6-90) показывают, что второй и третий центральные моменты также не зависят от констант взаимодействия. Только в выражении для четвертого момента (6-91) появляется J_{ij} .

Один основной мультиплет от двух групп эквивалентных ядер. Проще всего применение метода моментов для систем, которые состоят из двух групп эквивалентных ядер. Если число ядер в группах равно соответственно N_1 и N_2 , а $\Delta \nu_1$ и $\Delta \nu_2$ — соответствующие отклонения их резонансных частот от средней, тогда

$$N_1 \Delta \nu_1 + N_2 \Delta \nu_2 = 0. \quad (6-92)$$

Уравнение для второго момента (6-89) можно написать в виде:

$$(\Delta \nu_1 - \Delta \nu_2)^2 = N_1^{-1} N_2^{-1} (N_1 + N_2)^2 \langle (\Delta \nu)^2 \rangle. \quad (6-93)$$

Таким образом, непосредственно из второго момента можно определить относительный химический сдвиг $\Delta \nu_1 - \Delta \nu_2$.

Уравнение для четвертого момента (6-91) можно записать в виде:

$$\frac{\sum_i \sum_j J_{ij}^2}{(\Delta \nu_1 - \Delta \nu_2)^2} = \frac{3N_1^2 N_2^2}{2I(I+1)(N_1 + N_2)^3} \left\{ \frac{\langle (\Delta \nu)^4 \rangle}{\langle (\Delta \nu)^2 \rangle^2} - \frac{N_1^3 + N_2^3}{N_1 N_2 (N_1 + N_2)} \right\}. \quad (6-94)$$

Отсюда видно, что из четвертого момента можно определить среднее квадратичное значение константы взаимодействия между ядрами разных химических групп. Это значение по-прежнему не зависит от константы взаимодействия ядер внутри одной химической группы.

* Андерсон и Мак-Коннел константу спин-спинового взаимодействия J и другие величины выражали в радианах в секунду, а не в герцах. Обозначения в последующих формулах соответствуют принятым в этой главе.

Андерсон и Мак-Коннел применили метод моментов для протонного спектра *о*-дихлорбензола



снятого на частоте 30 Мгц. Протоны *о*-дихлорбензола образуют систему A_2B_2 , так что в уравнениях (6-93) и (6-94) следует положить $N_1 = N_2 = 2$. В результате было найдено, что

$$|\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2| = 7,8 \pm 0,5 \text{ гц},$$

$$(J_{12}^2 + J_{13}^2)^{1/2} = 8,1 \pm 0,5 \text{ гц}. \quad (6-95)$$

Попл, Шнейдер и Бернштейн [342] на основании точного расчета провели независимый анализ спектра этого соединения, снятого при 40 Мгц, и нашли, что химический сдвиг равен 0,25 м. д. и $J_{12} = 8,3$ гц, $J_{13} = 1,7$ гц, $J_{23} = 8,3$ гц и $J_{14} \approx 0$. Таким образом, результаты, полученные методом моментов, удовлетворительно согласуются с данными точного анализа.

Один основной мультиплет от трех групп неэквивалентных ядер. Если имеются три химически различные группы ядер, спектр

которых образует один основной мультиплет, то большое число констант спин-спинового взаимодействия делает точный анализ затруднительным. Однако при помощи метода моментов можно получить сведения о химических сдвигах из данных о втором и третьем моментах, которые не зависят от констант взаимодействия. Обозначив числа ядер в группах через N_1 , N_2 и N_3 для $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$ и $\Delta\nu_3$, можно написать три уравнения:

$$N_1 \Delta\nu_1 + N_2 \Delta\nu_2 + N_3 \Delta\nu_3 = 0,$$

$$N_1 (\Delta\nu_1)^2 + N_2 (\Delta\nu_2)^2 + N_3 (\Delta\nu_3)^2 = N \langle (\Delta\nu)^2 \rangle, \quad (6-96)$$

$$N_1 (\Delta\nu_1)^3 + N_2 (\Delta\nu_2)^3 + N_3 (\Delta\nu_3)^3 = N \langle (\Delta\nu)^3 \rangle.$$

Эти уравнения лучше всего решать графически при заданных значениях N_1 , N_2 , N_3 . Удобно ввести приведенный третий момент

$$R = \langle (\Delta\nu)^3 \rangle \langle (\Delta\nu)^2 \rangle^{-3/2} \quad (6-97)$$

и приведенный химический сдвиг

$$\Omega_i = \Delta\nu_i \langle (\Delta\nu)^2 \rangle^{-1/2}, \quad (6-98)$$

который зависит только от R . Рис. 62 иллюстрирует эту зависимость для случая, когда $N_1 = N_2 = N_3$. В частности, рис. 62 применим к случаю трех неэквивалентных ядер ABC. Для каждого значения R имеется три значения Ω , дающие три химических сдвига. Андерсон и Мак-Коннел рассчитали подобные кривые и для других значений N_1 , N_2 , N_3 . Однако уравнения (6-96) не всегда имеют единственное решение.

Моменты для нескольких основных мультиплетов. Если число основных мультиплетов больше одного (сигналы от ядер нескольких разных элементов или изотопов или сигналы, разделенные большим расстоянием), то расширенный вариант теории можно применить к моментам каждого мультиплета в отдельности. Если ядра, соответствующие рассматриваемому мультиплету, взаимодействуют с другими группами, то формулы для первых трех моментов принимают вид:

$$\langle \Delta\nu \rangle = N^{-1} \sum \Delta\nu_i = 0, \quad (6-99)$$

$$\langle (\Delta\nu)^2 \rangle = N^{-1} \left[\sum (\Delta\nu_i)^2 + \frac{1}{3} \sum_i \sum_m^* I_m (I_m + 1) J_{im}^2 \right], \quad (6-100)$$

$$\langle (\Delta\nu)^3 \rangle = N^{-1} \left[\sum (\Delta\nu_i)^3 + \sum_i \sum_m^* I_m (I_m + 1) \Delta\nu_i J_{im}^2 \right], \quad (6-101)$$

где $\sum_m^*$ означает суммирование по всем ядрам, дающим другие основные мультиплеты; I_m — спин ядра m ; $\sum_i$ — означает суммирование по ядрам, принадлежащим рассматриваемой основной группе. Эти уравнения показывают, что второй и третий моменты данной основной группы ядер теперь определяются не только химическими сдвигами, но и зависят от констант спин-спинового взаимодействия с ядрами других основных групп.

6. Двойной ядерный резонанс. Блох [50] предложил важный метод упрощения сложных спектров — двойной ядерный резонанс. Упрощение достигается за счет устранения влияния некоторых спин-спиновых взаимодействий при наложении высокочастотного поля, дополнительного к тому, которое применяется для получения обычных спектров. Метод применим, когда химический сдвиг велик по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия. Его сущность заключается в возмущении одной группы ядер сильным высокочастотным полем с частотой, близкой к соответствующей резонансной частоте, что приводит

к насыщению и частым переходам между состояниями этих ядер, вследствие чего их взаимодействие с ядрами других групп усредняется. Полная теория явления, развитая Блумом и Шу-лери [63], будет изложена в разделе 10-3.

Андерсон [10] привел ряд примеров применения двойного ядерного резонанса в анализе спектров. На рис. 63 показан про-

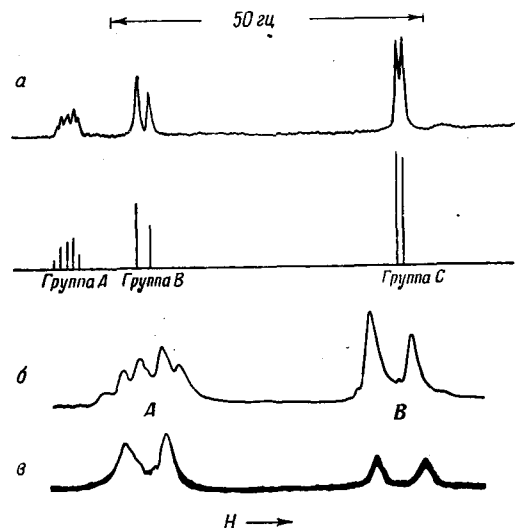
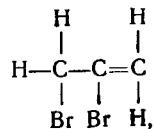


Рис. 63. Протонный спектр 2,3-дибромпропена



снятый на частоте 30,5 Мгц. Показано упрощение, к которому приводит метод двух частот (Андерсон [10]).

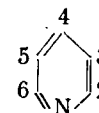
тонный спектр 2,3-дибромпропена, снятый при 30,5 Мгц. На нем отчетливо видны три группы неэквивалентных протонов. Правый дублет (группа С) соответствует протонам группы CH_2Br , которые становятся эквивалентными вследствие внутреннего вращения. Два других сигнала (группы В и А) соответствуют двум протонам, присоединенным к двойной связи. Однако эти сигналы не образуют простого квартета потому, что взаимодействие с группой $-\text{CH}_2\text{Br}$ усложняет спектр. Андерсон, применив метод двойного ядерного резонанса, устранил это усложнение. На рис. 63, б показан спектр групп В и А до того, как

сильное высокочастотное поле было наложено на группу С. На рис. 63, в показан тот же участок спектра после наложения дополнительного поля; это — характерный спектр двух протонов без какого-либо влияния других ядер.

Другие примеры применения двойного ядерного резонанса для упрощения интерпретации спектров, в частности, спектров боргидридов, будут даны в гл. 12.

в. Изотопное замещение в сложных молекулах. Некоторую помощь в анализе сложных спектров может оказать сравнение со спектром изотопно замещенной молекулы. Разумеется, наиболее важный пример — это замещение водорода на дейтерий. Изотопное замещение производит ничтожное изменение в электронном строении молекулы, так что химические сдвиги отдельных ядер практически не меняются. Если спин заместителя равен нулю, то устраняются все усложнения со спин-спиновым взаимодействием. Дейтоны не принадлежат к этому классу, но они часто играют роль немагнитных заместителей, по-видимому, потому, что спин-спиновое взаимодействие уничтожается квадрупольной релаксацией (раздел 10-3). Дейтерирование применяется и для идентификации сигналов от протонов (по их исчезновению) и для упрощения оставшейся части спектра.

Сравнение со спектрами ряда дейтерированных пиридинов помогло в анализе сложного протонного спектра пиридина [401]. Эта молекула



представляет собой пример группы AB_2X_2 , так как сигналы от протонов 2 и 6 расположены далеко от остальных (рис. 95). Область спектра, связанная с протонами 3, 4, 5, имеет очень сложный вид, но из спектра 2,6-дейтеропиридина можно найти константы взаимодействия протонов 3 и 4 и химический сдвиг, так как этот спектр принадлежит к типу AB_2 (не наблюдается никакого взаимодействия с дейтонами). Другой пример — это 4-дейтеропирин, протонный спектр которого показан на рис. 64. Он принадлежит к типу A_2X_2 , и его частичный анализ выполняется при помощи методов, изложенных в разделе 6-7. Интересно отметить, что сигналы от протонов 3, 5 обладают тонкой структурой, обусловленной взаимодействием с дейтоном в положении 4.

г. Изотопное замещение в симметричных молекулах. Как отмечалось в этой главе ранее, из ядерно-резонансных спектров нельзя определить константы взаимодействия между эквивалентными ядрами. Однако определение этих констант становится возможным, если заместить одно или несколько эквивалентных ядер на изотопы и применить теоретическое правило (гл. 8), что константы взаимодействия пропорциональны произведению гироманнитных отношений и фактору, зависящему только от электронной структуры. При изотопном замещении электронная

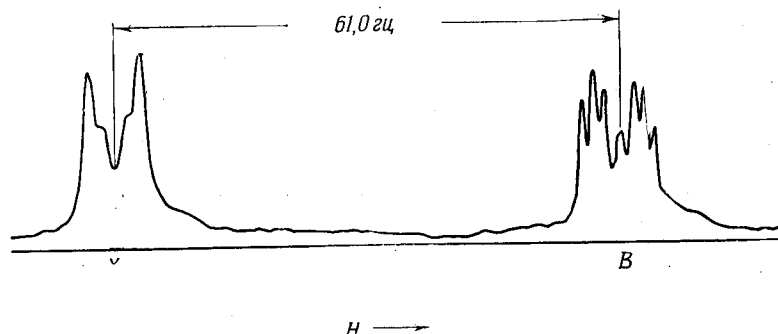


Рис. 64. Протонный спектр 4-дейтеропиридина, снятый на частоте 40 Мгц (Шнейдер, Бернштейн и Попп [401]).

структура практически неизменна, вследствие чего искомая константа взаимодействия легко находится.

Первое применение метода изотопного замещения заключалось в определении константы взаимодействия протонов в молекуле H_2 при помощи данных спектра HD [85]. Этим методом пользовались также Гутовский, Мейер и Мак-Клур [170] для определения констант взаимодействия протонов в CH_4 ($12,4 \pm 0,6$ гц); CH_3CCl_3 ($12,4 \pm 0,6$ гц) и C_2H_2 ($9,1 \pm 2,0$ гц).

Коэн, Шеппард и Тернер [95] недавно предложили другой интересный прием для определения констант взаимодействия в симметричных молекулах. Он заключается в замещении немагнитного ядра на его магнитный изотоп. Этот метод лучше всего иллюстрируется влиянием C^{13} на протонные спектры органических соединений. Спин ядра основного изотопа C^{12} равен нулю, и это ядро не влияет на спектры других ядер. Но C^{13} имеет спин $1/2$, и его присутствие вызывает дополнительное расщепление сигналов, в особенности сигналов от протонов, непосредственно с ним связанных. Константа спин-спиновой взаимодействия атомов C^{13} и H , соединенных непосредственно, обычно составляет около 150 гц, т. е. значительно больше константы

взаимодействия протонов. В молекулах, где все протоны эквивалентны и присоединены к единственному атому углерода, как, например, в молекуле хлороформа, протонный спектр состоит из интенсивной центральной линии, которую дает $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Cl}$, и слабого симметричного относительно нее дублета (с расщеплением около 150 гц) от протонов естественной примеси ($\sim 1\%$)

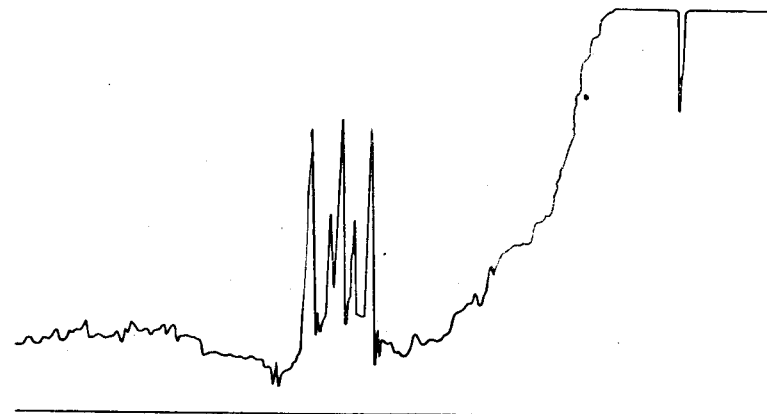
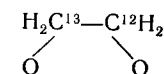


Рис. 65. Сигналы протонного резонанса, вызванные естественной примесью групп C^{13}H_2 в диоксане. Показана часть спектра, соответствующая более слабому внешнему полю. Штриховая линия на правом крае рисунка отмечает центр значительно более интенсивного сигнала групп C^{12}H_2 [95].

$\text{C}^{13}\text{H}_3\text{Cl}$. Интенсивность этого слабого сигнала может быть увеличена, если снимать спектры образцов, обогащенных C^{13} .

Если молекула содержит более одного атома углерода, то дублет иногда обладает тонкой структурой, обусловленной взаимодействием протонов. Хороший пример представляет собой 1,4-диоксан ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), протонный спектр которого, полученный Коэном, Шеппардом и Тернером [95], показан на рис. 65. В молекулах, содержащих только C^{12} , все протоны эквивалентны благодаря быстрым переходам между двумя формами «кресло» шестичленного кольца. Однако 4% всех молекул содержат одно ядро C^{13} , входящее в группу



Наличие ядра C^{13} приводит к возникновению боковых сигналов, показанных на рис. 65. Эти две группы сигналов следует

отнести к протонам, присоединенным непосредственно к C^{13} , причем одну группу — к протонам, присоединенным к C^{13} в спиновом состоянии α , а другую — к C^{13} в спиновом состоянии β . Соответствующие сигналы от других протонов (которые также должны иметь тонкую структуру), по всей вероятности, закрыты центральным пиком. Если константа спин-спиновой взаимодействия J^* ядер C^{13} и H велика по сравнению с другими константами взаимодействия в данной молекуле, то влияние присоединения протона к ядру C^{13} , находящемуся в определенном спиновом состоянии, эквивалентно дополнительному химическому сдвигу протонного сигнала, равному $\pm J^*$ гц. Отсюда следует, что если мы пренебрежем взаимодействием между протонами, находящимися на противоположных сторонах молекулы (т. е. разделенными атомом кислорода), то каждый мультиплет будет представлять собой половину спектра типа A_2X_2 , методы анализа которого изложены в разделе 6-7. Таким путем Коэн, Шепард и Тернер смогли определить две константы взаимодействия протонов, присоединенных к соседним атомам углерода. Предположив, что константы положительны, они получили $J = 2,7$ гц и $J' = 6,1$ гц. Эти значения следует интерпретировать как средние от констант взаимодействия протонов в обеих формах «кресло». Из предположения, что константа взаимодействия экваториальных протонов между собой равна константе взаимодействия экваториального протона с меридиональным (так как обе эти пары находятся в *гош*-положениях по отношению к простой связи) и что они обе отличны от константы взаимодействия меридиональных протонов (находящихся в *транс*-положениях) между собой, следует, что $J_{транс} = 9,4$ гц и $J_{гош} = 2,7$ гц. Эти значения будут сопоставлены с другими значениями констант в насыщенных шестичленных кольцах, приведенными в гл. 14.

ГЛАВА 7

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ

7-1. АТОМНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ

Изолированный атом, не обладающий ни орбитальным, ни спиновым моментами (т. е. находящийся в состоянии 1S), представляет собой простейшую систему, для которой можно рассчитать магнитное экранирование ядра, связанное с наличием электронных токов, индуцированных внешним магнитным полем. В разделе 2-2 уже было показано, что действие однородного внешнего магнитного поля H на электронную систему атома приводит к прецессии этой системы как целого вокруг направления H с угловой скоростью $eH/2mc$. Вследствие этого вблизи ядра появляется вторичное магнитное поле, направление которого противоположно направлению H . Величину этого вторичного поля можно рассчитать, если проинтегрировать по всем элементарным токам, подобным изображенным на рис. 5. Пользуясь обозначениями, данными на этом рисунке, элемент силы такого тока можно записать в виде $-e^2H/4\pi mc$. Этот ток создает вблизи ядра магнитное поле с напряженностью

$$-\frac{e^2 H \sin^2 \theta}{2mc^2 r}. \quad (7-1)$$

Умножая на соответствующий вероятностный множитель и интегрируя, получаем выражение для напряженности магнитного поля вблизи ядра:

$$H - \frac{e^2 H}{3mc^2} \sum_i \left(\frac{1}{r_i} \right). \quad (7-2)$$

Приравнявая это выражение величине $H(1 - \sigma)$, где σ — постоянная экранирования, получаем следующее выражение для σ :

$$\sigma = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i \left(\frac{1}{r_i} \right) = \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\rho(r)}{r} dr = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r \rho(r) dr, \quad (7-3)$$

где $\rho(r)$ — плотность электронов на расстоянии r от ядра. Эта важная формула была впервые выведена Лэмбом [228] и широко известна как формула Лэмба. Более строгий квантово-механический расчет, кратко рассмотренный ниже, подтверждает эту

Таблица 27

ПОПРАВКА НА ДИАМАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ДЛЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ [119]

Z	100 σ	Z	100 σ	Z	100 σ
1	0,0018	32	0,273	63	0,693
2	0,0060	33	0,285	64	0,709
3	0,0101	34	0,296	65	0,724
4	0,0149	35	0,308	66	0,740
5	0,0199	36	0,321	67	0,756
6	0,0261	37	0,333	68	0,772
7	0,0325	38	0,345	69	0,788
8	0,0395	39	0,358	70	0,804
9	0,0464	40	0,371	71	0,820
10	0,0547	41	0,384	72	0,837
11	0,0629	42	0,397	73	0,853
12	0,0710	43	0,411	74	0,869
13	0,0795	44	0,425	75	0,885
14	0,0881	45	0,438	76	0,901
15	0,0970	46	0,452	77	0,917
16	0,106	47	0,465	78	0,933
17	0,115	48	0,478	79	0,949
18	0,124	49	0,491	80	0,965
19	0,133	50	0,504	81	0,982
20	0,142	51	0,517	82	0,998
21	0,151	52	0,531	83	1,01
22	0,161	53	0,545	84	1,03
23	0,171	54	0,559	85	1,05
24	0,181	55	0,573	86	1,06
25	0,191	56	0,587	87	1,08
26	0,202	57	0,602	88	1,10
27	0,214	58	0,616	89	1,11
28	0,226	59	0,631	90	1,13
29	0,238	60	0,647	91	1,15
30	0,249	61	0,662	92	1,16
31	0,261	62	0,678		

формулу, так же как и классическую формулу для диамагнитной восприимчивости атома.

Из уравнения (7-3) видно, что постоянная экранирования пропорциональна энергии электростатического взаимодействия между ядром и электронами. Наиболее полные расчеты по формуле Лэмба были произведены Диккинсоном [119], который пользовался волновыми функциями самосогласованного поля Хартри; для одних атомов эти функции были известны, для других он находил их при помощи интерполирования. Полученные им результаты для нейтральных атомов приведены в табл. 27. Точность этих данных оценивается в 5% для всех атомов, кроме самых тяжелых, для которых могут играть заметную роль релятивистские эффекты. Однако следует подчеркнуть, что приведенные данные применимы только к атомам, находящимся в *S*-состояниях, и могут оказаться совершенно непригодными для атомов, входящих в состав молекул.

7-2. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЯДЕР В МОЛЕКУЛАХ

Если атом входит в состав молекулы, то теоретическое выражение для постоянной экранирования становится более сложным, ибо в этом случае электроны не могут свободно прецессировать вокруг направления внешнего магнитного поля. Наиболее общее выражение для постоянной экранирования изолированной молекулы, которое будет выведено ниже, было получено Рэмзи [364].

Рассмотрим молекулу с фиксированным расположением ядер, помещенную в однородное магнитное поле **H** произвольного направления. Вблизи какого-либо ядра вторичное магнитное поле **H'**, порождаемое индуцированными электронными токами, будет иметь некоторое направление, которое необязательно совпадает с направлением **H**. Другими словами, соотношение между **H'** и **H** имеет вид

$$\mathbf{H}' = -\sigma \mathbf{H}, \quad (7-4)$$

где σ — тензор второго ранга, характеризующий положение ядер в молекуле. Вообще говоря, направление вторичного поля будет совпадать с направлением поля **H** только в том случае, когда внешнее поле направлено вдоль одной из главных осей этого тензора. Однако в жидкостях угловая скорость вращения молекул значительно больше, чем дополнительная ширина сигнала, связанная с анизотропией тензора экранирования. Поэтому положение сигнала ядерного магнитного резонанса определяется значением проекции **H'** на направление поля **H**,

усредненным по всем вращательным состояниям молекулы. Если мы учтем это усреднение, то тензор σ может быть заменен в уравнении (7-4) на скаляр σ , который представляет собой среднее от трех главных значений тензора экранирования

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}). \quad (7-5)$$

Хотя непосредственно по резонансным спектрам жидкостей нельзя судить о наличии анизотропии тензора экранирования, все же, как будет показано ниже, исходя из теоретических соображений, для ряда молекул можно ожидать значительной анизотропии σ . Так как в твердых телах отсутствует усреднение тензора экранирования за счет вращения молекул, анизотропия этого тензора в твердых телах могла бы быть обнаружена при условии, что диполь-дипольное уширение играет незначительную роль. Последнее условие выполняется, например, для магнитного резонанса на ядрах C^{13} в CS_2 . Однако единственные экспериментальные данные об анизотропии тензора экранирования, полученные Готовским и Воснером [173] при помощи измерения времен спин-решеточной релаксации (раздел 9-2), весьма приблизительны.

Найдем выражение для постоянной экранирования некоторого ядра в молекуле, находящейся во внешнем магнитном поле, которое направлено вдоль оси z . С этой целью рассмотрим изменение энергии системы, обусловленное совместным действием внешнего поля H и параллельного ему магнитного диполя μ , расположенного в точке нахождения данного ядра. Полный вектор-потенциал может быть записан в виде

$$A = \frac{1}{2} (H \times r) + r^{-3} (\mu \times r) = \left(\frac{1}{2} H + \mu r^{-3} \right) (-y, x, 0), \quad (7-6)$$

где начало координат совпадает с ядром. Если теперь разложить полную энергию взаимодействия в ряд по степеням H и μ , то член, содержащий μH , будет соответствовать энергии взаимодействия диполя μ с токами, индуцированными полем H . Приравняв этот член $\sigma_{zz} \mu H$, получим соответствующую данному направлению постоянную экранирования σ_{zz} .

Часть гамильтониана, соответствующая возмущению, имеет вид

$$\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 = \frac{e}{mc} \sum_j A_j P_j + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j A_j^2, \quad (7-7)$$

где P_j — импульс j -го электрона, а A_j — значение вектора потенциала, согласно уравнению (7-6), в точке нахождения j -го электрона. Изменение энергии, отвечающее члену второго по-

рядка по μ и H , можно получить, применяя метод теории возмущений первого порядка к величине $\mathcal{H}_2$ и второго порядка — к $\mathcal{H}_1$, т. е.

$$\delta \epsilon = (0 | \mathcal{H}_2 | 0) - \sum_{n \neq 0} \frac{(0 | \mathcal{H}_1 | n) (n | \mathcal{H}_1 | 0)}{E_n - E_0}, \quad (7-8)$$

где сумма по n берется по всем возбужденным состояниям, а $(E_n - E_0)$ представляет собой энергию возбуждения. Далее,

$$A_j^2 = \left(\frac{1}{2} H + \mu r_j^{-3} \right)^2 (x_j^2 + y_j^2) \quad (7-9)$$

и

$$\begin{aligned} A_j P_j &= \left(\frac{1}{2} H + \mu r_j^{-3} \right) (x_j P_{jy} - y_j P_{jx}) = \\ &= -i\hbar \left(\frac{1}{2} H + \mu r_j^{-3} \right) \left(x_j \frac{\partial}{\partial y_j} - y_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) = \\ &= -i\hbar \left(\frac{1}{2} H + \mu r_j^{-3} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi_j}, \end{aligned} \quad (7-10)$$

где φ_j — угол в цилиндрической системе координат с осью вдоль z . Подставляя равенства (7-9) и (7-10) в выражение (7-8) и выделяя в нем член, пропорциональный μH , получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= \frac{e^2}{2mc^2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^3} \rho \, d\tau + \\ &+ \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_{n \neq 0} (E_n - E_0)^{-1} \left[\left(0 \left| \sum_j \frac{\partial}{\partial \varphi_j} \right| n \right) \left(n \left| \sum_k r_k^{-3} \frac{\partial}{\partial \varphi_k} \right| 0 \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(0 \left| \sum_k r_k^{-3} \frac{\partial}{\partial \varphi_k} \right| n \right) \left(n \left| \sum_j \frac{\partial}{\partial \varphi_j} \right| 0 \right) \right]. \end{aligned} \quad (7-11)$$

Это и есть формула Рэмзи, аналогичная общей формуле Ван-Флека для молекулярного диамагнетизма [445]. Среднее значение постоянной экранирования можно получить путем усреднения по всем направлениям.

Первый член в формуле Рэмзи похож на формулу Лэмба для атомов и полностью совпадает с ней, если произвести усреднение по всем направлениям. Следует подчеркнуть, что интеграл в формуле Рэмзи берется по объему всей молекулы, а не только по объему атома, которому принадлежит данное ядро. Физически это означает, что определяемое этой формулой экранирование соответствует ларморовой прецессии всех электронов молекулы вокруг данного ядра независимо от положения других ядер. Второй член в формуле (7-11), который исчезающе мал для систем, обладающих аксиальной симметрией

относительно оси z , учитывает нарушение свободной прецессии электронов, обусловленное их взаимодействием с другими ядрами молекулы. Этот член соответствует парамагнитному члену в формуле Ван-Флека для магнитной восприимчивости.

Чтобы точно рассчитать второй член в формуле (7-11), необходимо знать энергии и волновые функции всех возбужденных электронных состояний, в том числе и непрерывных. Эту формулу можно значительно упростить, заменив все энергии возбуждения электронов ($E_n - E_0$) на среднее значение ΔE . Однако полученный при этом результат будет гораздо менее точен. В этом случае сумму по всем возбужденным состояниям можно учесть при помощи квантово-механического правила сумм, которое приводит к выражению для σ_{zz} , включающему только волновые функции основного состояния

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2}{2mc^2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^2} \rho \, d\tau + \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 \Delta E} \left(0 \left| \sum_{j,k} r_k^{-3} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_j \partial \varphi_k} \right| 0 \right). \quad (7-12)$$

Однако даже в этом упрощенном виде формула Рэмзи не пригодна для практических расчетов постоянных экранирования в молекулах, за исключением самых простых. Главная трудность здесь, как и в соответствующей теории магнитной восприимчивости состоит в том, что для сложных молекул два слагаемых формулы (7-12) имеют большую величину и противоположные знаки. Для того чтобы иметь возможность рассматривать соединения, содержащие сложные молекулы, или производить сравнительное изучение ряда родственных соединений, необходимо разработать такую теорию, в которой некоторым способом производилось бы разделение полной постоянной экранирования на отдельные вклады.

7-3. ПОСТОЯННАЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Вычисление постоянной экранирования для протонов в молекуле водорода было объектом многочисленных исследований. Молекула водорода является простейшей молекулярной системой, к которой можно применить любую теорию магнитного экранирования. Кроме того, вычисление постоянной экранирования для молекулярного водорода имеет большое практическое значение, так как при помощи ее можно построить абсолютную шкалу экранирования протонов. Действительно, если значение σ для молекулярного водорода известно, постоянную экранирования для протонов в любой другой молекуле можно

получить, измеряя химический сдвиг сигнала от исследуемых протонов относительно сигнала от газообразного водорода.

Ранние расчеты σ целиком основывались на формуле Лэмба и были неточны ввиду того, что в них не учитывался второй член из общей формулы (7-11). Рэмзи [364] показал, как можно обойтись без оценки этого члена, если привлечь дополнительные экспериментальные данные. Действительно, он показал, что для линейных молекул второй член в формуле пропорционален константе взаимодействия ядерного спина с вращением молекул, которую можно экспериментально измерить методом молекулярных пучков. Объединяя экспериментально полученное значение для второго члена формулы со значением лэмбовского члена, рассчитанного при помощи подходящих волновых функций, Рэмзи получил среднее значение для постоянной экранирования σ . Полученные им результаты были несколько уточнены Ньюеллом [301], который получил с учетом только одного лэмбовского члена $\sigma = 32,1 \cdot 10^{-6}$, а с учетом второго члена $\sigma = 26,6 \cdot 10^{-6}$.

Позднее были сделаны некоторые вычисления парамагнитного члена, которые основывались не на теории возмущений, ведущей к формуле Рэмзи, а на вариационном методе. Действительно, парамагнитный член своим происхождением обязан изменению волновой функции, обусловленному действием внешнего магнитного поля, или, другими словами, смещением основного и возбужденных состояний. Дас и Берсон [109] предположили, что это изменение можно найти, если записать волновую функцию системы в присутствии магнитного поля в виде

$$\Psi = \psi_0 (1 + \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}), \quad (7-13)$$

где ψ_0 — волновая функция системы в отсутствие магнитного поля, а $\mathbf{g}$ — некоторая векторная функция, которая и подвергается варьированию. В случае молекулы водорода волновая функция не изменяется, если магнитное поле направлено вдоль ее оси. Однако для полей, перпендикулярных оси молекулы, в волновую функцию необходимо ввести в явном виде функцию $\mathbf{g}$, содержащую параметры, которые можно варьировать. Принимая центр молекулы за начало координат и ограничиваясь главным членом разложения $\mathbf{g}$ в степенной ряд, Дас и Берсон [109] получили* при помощи невозмущенных волновых функций ψ_0 , предложенных Коулсоном [107a], Вангом [453a] и Вейнбаумом [458a], следующие значения для парамагнитного вклада

* Стефен [431] обратил внимание на то, что формула для σ_{yy} , данная Дасом и Берсоном, неверна. Однако их численные расчеты оказались правильными.

в σ : $-5,3 \cdot 10^{-6}$ — $4,9 \cdot 10^{-6}$ и $-5,2 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Все эти величины довольно близки к значению $-5,5 \cdot 10^{-6}$, полученному Ньювеллом косвенным путем на основе экспериментальных данных.

Мак-Гарви [277] и Стефен [431] провели аналогичные вариационные расчеты для других двухатомных молекул и для атомов водорода, присоединенных к углеродному атому. Вполне вероятно, что для точных вычислений постоянных экранирования вариационные методы кажутся более полезными, чем прямые расчеты по формуле Рэмзи*.

7-4. АДДИТИВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ПОСТОЯННОЙ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЯДРА

Мы уже видели, что для молекулы любого размера постоянная экранирования, согласно общей формуле Рэмзи (7-11), состоит из двух членов — диамагнитного и парамагнитного, которые в значительной степени взаимно погашаются. Действительно, когда молекула становится бесконечно большой, эти члены стремятся к $\pm \infty$. Сайка и Сликтер [393] сделали важный шаг вперед, предположив, что постоянную экранирования можно с некоторой степенью точности разделить на аддитивные атомные составляющие. Они разделили постоянную экранирования ядра на три части:

- 1) диамагнитную составляющую, обусловленную данным атомом;
- 2) парамагнитную составляющую, обусловленную данным атомом;
- 3) составляющую экранирования, обусловленную другими атомами.

Физический смысл такого разделения становится понятным, если внимательно рассмотреть составляющие плотности тока, индуцированного внешним полем. Допустим, что электронное облако молекулы можно разделить на части, относящиеся к отдельным атомам. Пусть действие внешнего поля состоит только в том, что в каждом атоме индуцируется ларморовская прецессия электрона *вокруг его собственного ядра* (рис. 66, а). Тогда

* И. В. Александров [486, 487] предложил другой метод расчета постоянной экранирования, основанный на построении молекулярной волновой функции из атомных орбит, учитывающих постоянное внешнее магнитное поле, т. е. учитывающих локальную ларморовскую прецессию электрона вблизи отдельных ядер молекулы. Этот метод оказался более эффективным, чем вариационный метод, основанный на выражении (7-13). Позднее этим же способом производили расчеты и другие авторы [488]. — *Прим. ред.*

постоянная экранирования ядра, обусловленная его собственными электронами (эффект 1), определяется формулой Лэмба, интеграл в которой нужно брать по объему, занимаемому электронами данного атома. Однако, если атом находится в молекуле, электронное облако не обладает сферической симметрией, и возникают препятствия для электронных токов в атоме. Результирующий ток можно представить в виде суперпозиции парамагнитного и диамагнитного атомных токов. Для изолированных атомов парамагнитный ток равен нулю (рис. 66, б).

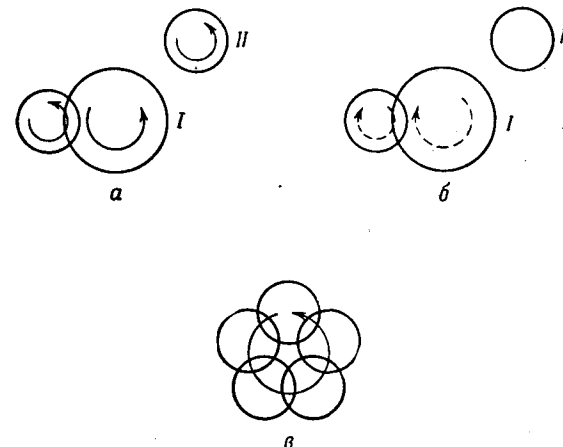


Рис. 66. Молекулярные токи.

а — диамагнитные токи в двухатомной молекуле и атоме (II);
б — парамагнитные токи только в молекуле (I); в — межатомные кольцевые токи в циклической молекуле.

Экранирующее действие атомного парамагнитного тока на ядро того же атома и представляет собой эффект 2 Сайка и Сликтера. Эффект 3 — это объединенное действие диамагнитного и парамагнитного токов других атомов. Математическое обоснование подобного расчленения молекулярного тока на атомные токи дали Попл [337] и Мак-Коннел [269]*.

Следует заметить, что предложенное Сайка и Сликтером разделение постоянной экранирования на аддитивные составляющие не учитывает влияния магнитных эффектов возможных *межатомных* токов, возникающих при перемещении

* Как следует из анализа, проведенного И. В. Александровым [486] (см. *прим. ред.* на стр. 210), вклады в постоянную экранирования от токов других атомов и межатомных токов входят неаддитивно. Из этого ясно, что излагаемый ниже способ учета межатомного тока не очень строг. — *Прим. ред.*

электронов из одного атома в другой. В дальнейшем будет показано, что межатомные токи могут внести значительный вклад в протонные химические сдвиги [336], в особенности для таких молекул, в которых электроны могут перемещаться вдоль кольца, образованного связанными атомами (рис. 66, в). Поэтому мы внесем в дополнение к приведенному выше разделению постоянной экранирования:

4) составляющая, обусловленная межатомными токами.

а. Химические сдвиги резонансных сигналов от ядер фтора.

Сайка и Слихтер [393] разработали количественную теорию аддитивных составляющих постоянной экранирования ядер фтора. Экспериментальные данные Гутовского и Гофмана [159], частично приведенные на рис. 36, а, указывают на существование определенной зависимости между химическим сдвигом резонансного сигнала от ядра фтора и электроотрицательностью атома, к которому присоединен атом фтора. Именно в том случае, когда атом фтора участвует в связи с ковалентным характером, величина химического сдвига меньше, чем в случае ионной связи. Например, химический сдвиг между сигналом от молекулы HF, связь в которой носит частично ионный характер, и сигналом от молекулы F₂ с чисто ковалентным характером связи, составляет 625 м.д.

Наличие такого сдвига наиболее просто можно объяснить тем, что в соединениях с ионным характером связи плотность электронов в атоме фтора увеличивается и, следовательно, возрастает величина диамагнитного лэмбовского члена. Однако расчеты, проведенные на основе такого предположения, не приводят к количественному согласию с опытными данными. Действительно, при переходе от F₂ к F⁻ добавляется только один 2p-электрон. Если считать, что радиальная часть волновой функции p-электрона пропорциональна $re^{-Zr/2}$, то соответствующее значение r^{-1} равно $\frac{1}{4}Z$ (в атомных единицах). Выбирая в качестве Z предложенное Слэтером значение $Z = 5,2$, находим, что вклад этого дополнительного электрона в диамагнитный член постоянной экранирования составляет всего лишь $2,3 \cdot 10^{-5}$. В действительности эта величина может быть еще меньше, поскольку в отрицательном ионе другие электроны движутся по орбитам большего радиуса по сравнению с нейтральным атомом, что приводит к уменьшению r^{-1} .

Поэтому Сайка и Слихтер предположили, что главной причиной химических сдвигов сигналов от этих соединений является изменение парамагнитного члена постоянной экранирования. Для сферически симметричного иона F⁻ этот член равен нулю,

Если же атом фтора участвует в ковалентной связи, этот член уменьшает величину постоянной экранирования. Чтобы провести количественное исследование вопроса, молекула F₂ была рассмотрена более подробно. Так как эта молекула двухатомная и находится в $^1\Sigma_g^+$ -состоянии, то распределение электронов обладает осевой симметрией. Поэтому, если внешнее поле направлено вдоль оси молекулы, то парамагнитный член равен нулю. Если же внешнее поле перпендикулярно оси молекулы, то будет происходить суперпозиция основного и некоторых возбужденных состояний, что и приведет к возникновению парамагнитного вклада в экранирование. Волновая функция возбужденного состояния должна быть такой, чтобы она могла быть смешана с волновой функцией $^1\Sigma_g^+$ -состояния при помощи оператора проекции магнитного момента $\sum_k \frac{\partial}{\partial \varphi_k}$. Подходящей

для этого симметрией обладает состояние $^1\Pi_g$. Согласно теории молекулярных орбит, состояние, обладающее такой симметрией, можно получить путем возбуждения электрона со связывающей π -орбиты на разрыхляющую σ -орбиту, которая в основном состоянии не занята. Сайка и Слихтер при помощи простых волновых функций метода валентных связей для основного и возбужденного состояний смогли рассчитать матричный элемент оператора $\sum_k \frac{\partial}{\partial \varphi_k}$ для одного атома, пренебрегая вкладами от других атомов. Их вычисления привели к следующему выражению для парамагнитного члена:

$$\Delta\sigma^\perp = -\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{ср}} \frac{1}{\Delta E}, \quad (7-14)$$

где $\langle 1/r^3 \rangle_{\text{ср}}$ — среднее от $1/r^3$, взятое по волновым функциям 2p-электронов, а ΔE — разность между энергиями состояний $^1\Sigma_g^+$ и $^1\Pi_g$. Так как соответствующая величина $\Delta\sigma^\parallel$ равна нулю, парамагнитный вклад в постоянную экранирования равен

$$\Delta\sigma = \frac{2}{3} \Delta\sigma^\perp. \quad (7-15)$$

Приняв ΔE равным 4,3 эв (такое же как и для состояния $^1\Pi_u$) и положив $\langle 1/r^3 \rangle_{\text{ср}} = 8,89a_0^{-3}$, где a_0 — боровский радиус, Сайка и Слихтер получили $\Delta\sigma = -20 \cdot 10^{-4}$. В действительности состоянию $^1\Pi_g$, по всей вероятности, соответствует большее значение энергии, чем состоянию $^1\Pi_u$, так что приведенный результат, весьма вероятно, завышен.

Вычисленный парамагнитный член соответствует различию между чисто ковалентной и чисто ионной связями. Знак этого

члена находится в согласии с тем экспериментальным фактом, что ядра фтора в молекуле F_2 менее экранированы, чем в других соединениях фтора. Для связи, которая носит промежуточный характер между ковалентной и ионной связями, есть основания полагать, что парамагнитный член постоянной экранирования имеет несколько меньшую величину. Следовательно, можно ожидать наличия приблизительно линейной зависимости величины парамагнитного члена от электроотрицательности соседних атомов или групп. Вычисленное значение $\Delta\sigma = -20 \cdot 10^{-4}$ заметно больше, чем наблюдаемое на опыте различие между постоянными экранирования ядер фтора в F_2 и HF ($-6,25 \times 10^{-4}$). Это различие частично можно объяснить тем, что связь в HF имеет частично ковалентный характер. Резонансный сигнал от ядер фтора для ионов F^- в водных растворах находится в области более слабого поля, чем сигнал от HF , что находится в противоречии с приведенными теоретическими соображениями. Однако влияние гидратации на экранирование ионов до сих пор не изучено.

Из проведенного выше рассмотрения можно сделать следующий общий вывод. Так как для ряда соединений фтора изменение лэмбовского члена достаточно мало по сравнению с изменением парамагнитного члена постоянной экранирования, то последнее есть главная причина химических сдвигов. Далее, для соединений фтора увеличение парамагнитного члена влечет за собой смещение сигнала в сторону более слабого поля (уменьшение экранирования), причем сдвиг имеет наибольшую величину для соединений, в которых атом фтора участвует в ковалентных связях.

Эти выводы можно распространить на другие ядра элементов второго периода таблицы Менделеева, например, ядра углерода, азота и кислорода. Хотя никаких серьезных расчетов по данному вопросу не было опубликовано, тем не менее на основе тех формул, которые были получены для фтора, можно сделать предсказания общего характера о химических сдвигах этих ядер. Вклад парамагнитного члена в величину химического сдвига должен быть приблизительно обратно пропорционален средней энергии возбуждения электронов ΔE . Поэтому ядра, содержащиеся в ненасыщенных органических соединениях с низко расположенными возбужденными состояниями, должны быть менее экранированы (т. е. их резонансные сигналы должны быть расположены при меньшем значении напряженности поля), чем ядра в насыщенных соединениях. Этот факт легко обнаружить, анализируя таблицы химических сдвигов C^{13} , N^{14} и O^{17} , которые приведены в гл. 12. Например, молекула ацетона имеет низколежащее электронное состояние, возбуждаемое при

переходе $n \rightarrow \pi$, за которой ответственен главным образом кислородный атом карбонильной группы. Действительно, сигнал ядерного магнитного резонанса O^{17} для ацетона (рис. 124) расположен в области более слабого поля, чем для большинства других соединений кислорода.

б. Химические сдвиги для комплексов кобальта. Аналогичным образом можно интерпретировать данные по химическим сдвигам резонансных сигналов от ядер кобальта для некоторых октаэдрических комплексов кобальта. Проктор и Ю [354] для таких соединений наблюдали чрезвычайно большие химические сдвиги, которые они отнесли за счет не зависящего от температуры парамагнетизма. Тот факт, что некоторые из комплексов кобальта обладают слабыми парамагнитными свойствами вопреки тому, что все электроны в них спарены и находятся в основном состоянии, был объяснен Ван-Флеком [445]. Он показал, что это явление обусловлено смещением волновых функций основного и низколежащих возбужденных состояний под действием магнитного поля. На основе этих представлений Гриффит и Оргел [148], пользуясь теорией кристаллического поля, разработали количественную теорию парамагнетизма и ядерных резонансных сдвигов. В октаэдрическом поле пять атомных d -орбит расщепляются на две группы: группу из трех орбит, обладающую симметрией t_{2g} , и группу из двух орбит, обладающую симметрией e_g , причем орбиты первой группы более устойчивы. Электронная оболочка иона кобальта в основном состоянии имеет конфигурацию $(t_{2g})^6$ с полной симметрией A_{1g} . Ион кобальта имеет различные возбужденные состояния с конфигурацией $(t_{2g})^{6-n}(e_g)^n$, в том числе трижды вырожденное состояние с симметрией T_{1g} , которое в результате воздействия магнитного поля может примешиваться к основному состоянию. Учитывая формы d -орбит, можно вычислить матричный элемент оператора $\sum_k \frac{\partial}{\partial \varphi_k}$ с той функцией T_{1g} , которая может смешиваться с функцией основного состояния. Расчеты дают

$$\left[\psi(A_{1g}) \left| \sum_k \frac{\partial}{\partial \varphi_k} \right| \psi(T_{1g}) \right] = 2\sqrt{2}. \quad (7-16)$$

В системе, обладающей октаэдрической симметрией, нет никакой анизотропии тензора экранирования σ . Поэтому мы можем оценить вклад парамагнитного члена в постоянную экранирования для произвольного направления. Заменив в формуле Рэмзи (7-11) r_k^{-3} на среднее значение $\langle r^{-3} \rangle_{cp}$ и пренебрегая вкладом

лигандов, Гриффит и Оргел [148] получили для вклада состояния T_{1g} в величину парамагнитного члена постоянной экранирования ядер кобальта следующее выражение:

$$\Delta\sigma = -\frac{8e^2\hbar^2}{m^2c^2\Delta E} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{ср}}, \quad (7-17)$$

где ΔE — энергия возбуждения, известная для многих комплексных соединений из оптических данных. Сравнение с соответствующей формулой для ядер фтора [формула (7-14)] показывает, что для ядер кобальта экранирование, обусловленное парамагнетизмом, значительно больше. Экспериментальные данные по магнитному резонансу на ядрах кобальта (см. раздел 12-10) очень хорошо согласуются с расчетами по формуле (7-17).

7-5. ПРОТОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ

Из большого числа экспериментальных данных о химических сдвигах для протона следует, что теоретическая интерпретация этих сдвигов более сложна, чем для ядер, экранирование которых определяется в основном только одним эффектом. Во-первых, диапазон протонных химических сдвигов (порядка 10^{-5}) значительно меньше диапазона химических сдвигов для других ядер (10^{-3} — 10^{-2}). Это и естественно, ибо число электронов в окрестности протона значительно меньше, чем в окрестности любого другого ядра. Кроме того, парамагнитный эффект, который в основном определяет химические сдвиги для соединений фтора и кобальта, в данном случае далеко не так важен. Причина этого заключается в том, что в атоме водорода нет низколежащих p -орбит, и поэтому матричные элементы операторов $\partial/\partial\phi$ малы.

Во-вторых, многочисленные экспериментальные данные показывают, что очень часто не наблюдается никакой зависимости между протонным химическим сдвигом и ионным характером связи, установленным на основании таких свойств, как кислотность. Отсутствие такой зависимости можно было ожидать, так как плотность электронного облака атома водорода относительно мала, вследствие чего магнитное поле вблизи протона сильно зависит от токов, текущих в других частях молекулы и не обязательно имеющих прямую связь с электроотрицательностью атома, к которому присоединен данный атом водорода.

Величину вклада диамагнитных атомных токов самого протона в его постоянную экранирования можно оценить по формуле Лэмба

$$\sigma_{\text{диам}} = \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\rho}{r} d\tau, \quad (7-18)$$

где ρ — плотность электронного облака данного атома водорода. Конечно, эту плотность нельзя вычислить точно. Однако с некоторой степенью точности ее можно представить в виде

$$\rho = \lambda \psi_{1s}^2, \quad (7-19)$$

где λ — эффективное число электронов в атоме водорода в состоянии $1s$, $\psi_{1s} (= \pi^{-1/2} e^{-r}$ в атомных единицах) — атомная орбита. Интеграл в формуле (7-18) легко вычислить, и мы получим

$$\sigma_{\text{диам}} = \frac{\lambda e^2}{3mc^2 a_0} = 17,8 \lambda \cdot 10^{-6}. \quad (7-20)$$

Атомная орбита, соответствующая изолированному атому водорода, вероятно, более размыта, чем орбита атома водорода, входящего в состав молекулы. Если основываться на результатах вариационных расчетов молекулы водорода, то волновую функцию $1s$ -состояния лучше выбрать в виде $\psi_{1s} \propto e^{-1,2r}$ (r опять в атомных единицах). Пользуясь этим выражением для ψ_{1s} , для $\sigma_{\text{диам}}$ по уравнению (7-20) получим несколько большее значение $21,4\lambda \cdot 10^{-6}$. Эта величина имеет тот же порядок, что и диапазон экспериментально наблюдаемых химических сдвигов протонных сигналов. Следовательно, в отличие от случая экранирования ядра фтора, изменение плотности электронного облака атома водорода может привести к достаточно сильному изменению постоянной экранирования. Вследствие этого не исключена возможность того, что иногда будет наблюдаться некоторая зависимость между постоянной экранирования и электроотрицательностью группы, с которой связан атом водорода. Величину парамагнитного вклада, который является следствием нарушения сферической симметрии электронного облака атома водорода, оценить довольно трудно. Однако, учитывая отсутствие в атоме водорода низколежащих $2p$ -состояний, можно ожидать, что для протона эта величина по всей вероятности значительно меньше, чем для других ядер. Во всяком случае трудно представить себе, по какой причине парамагнитный член мог бы не иметь столь же сильной зависимости от ионного характера связи, как и диамагнитный член.

Анализ данных о протонных химических сдвигах, как для газообразного состояния (простые гидриды — см. табл. 2), так и для жидкого состояния большого количества соединений (см. гл. 11), показывает, что хотя для некоторых соединений наблюдается соответствие между величиной химического сдвига и плотностью электронного облака атома водорода, часто оно отсутствует. Соответствие наблюдается, например, для протонов в моногалогензамещенных метанах, а также для атомов водо-

рода, присоединенных к α -углеродному атому галоидозамещенных этана. Именно, экранирование протона уменьшается в ряду: йодиды, бромиды, хлориды [423]. В качестве другого примера такой зависимости можно указать на тот факт, что протон гидроксильной группы фенолов экранирован меньше, чем протон гидроксильной группы спиртов. К наиболее показательным примерам аномальной зависимости относится, однако, большая степень экранирования протонов воды для газообразного состояния по сравнению с протонами этана, а также тот факт, что протонный сигнал от ацетилена расположен между сигналами от этана и этилена, хотя из данных об ионном характере связи и о кислотности следовало бы ожидать, что протоны ацетилена экранированы в меньшей степени, чем в двух других углеводородах. Примером аномальной зависимости служит также *возрастание* постоянной экранирования для α -атомов водорода изопропилгалогенидов при увеличении электроотрицательности атома галоида [72]. Чтобы понять хотя бы некоторые из этих явных аномалий, необходимо рассмотреть влияние на экранирование данного протона токов, текущих в других частях молекулы.

а. Влияние магнитной анизотропии соседнего атома. В начале раздела 7-4 было принято, что электронные токи в молекуле складываются из отдельных атомных токов. С этой точки зрения на магнитный момент протона в молекуле будет действовать магнитное поле, обусловленное локальными круговыми токами атома X, с которым связан данный атом водорода. Простейший путь, позволяющий оценить величину такого эффекта, был предложен Поплом [338] и Мак-Коннелом [269]. Он состоит в замене токов в атоме X на точечные магнитные диполи, помещенные в центре атома и создающие точно такое же магнитное поле. Иными словами, для нахождения вторичного магнитного поля вблизи протона следует разделить полную магнитную восприимчивость молекулы на отдельные атомные вклады $\chi_{\text{ат}}$ и поместить соответствующие магнитные диполи $\chi_{\text{ат}}\mathbf{H}_0$ в центр каждого атома. Конечно, этот метод позволяет только приближенно учитывать влияние других атомов, особенно находящихся в непосредственной близости к данному протону. Тем не менее он пригоден для оценки порядка величины вклада в постоянную экранирования от других атомов.

Вторичное магнитное поле, обусловленное токами в соседнем атоме X, сильно зависит от относительного направления связи ХН и внешнего поля $\mathbf{H}_0$. Вследствие этого тензор экранирования оказывается анизотропным. Если направление поля параллельно направлению связи ХН, то индуцированный магнит-

ный момент атома X будет равен $\chi_{\text{ат}}^{\parallel}\mathbf{H}_0$, где $\chi_{\text{ат}}^{\parallel}$ — атомная восприимчивость для данного направления. (Будем предполагать, что это направление совпадает с одной из главных осей тензора экранирования.) Обусловленное этим моментом вторичное магнитное поле вблизи протона (рис. 67, а) направлено против внешнего поля. В этом случае вклад в постоянную экранирования будет положительным:

$$\Delta\sigma^{\parallel} = -2R^{-3}\chi_{\text{ат}}^{\parallel}, \quad (7-21)$$

где R — расстояние между ядрами атомов X и H, χ меньше нуля. Если же внешнее поле перпендикулярно направлению связи

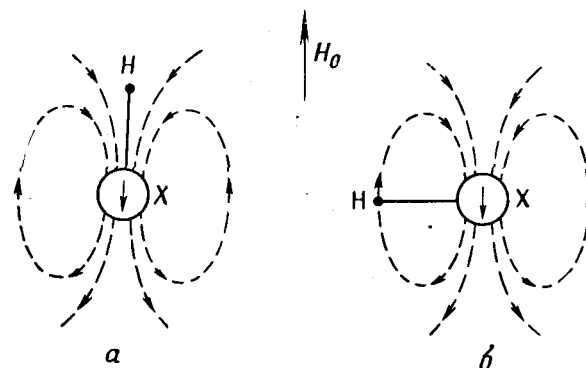


Рис. 67. Вторичное магнитное поле, обусловленное диамагнетизмом соседнего атома.

а — внешнее поле параллельно направлению связи ХН; б — внешнее поле перпендикулярно направлению связи ХН. Пунктирные линии показывают направление магнитных силовых линий.

ХН, то соответствующее вторичное поле вблизи протона складывается с полем $\mathbf{H}_0$, что приводит к отрицательному вкладу в постоянную экранирования (рис. 67, б):

$$\Delta\sigma^{\perp} = R^{-3}\chi_{\text{ат}}^{\perp}. \quad (7-22)$$

Однако следует учесть, что могут существовать различные восприимчивости в двух перпендикулярных направлениях относительно внешнего поля $\chi_{\text{ат}}^{\perp}$ и $\chi_{\text{ат}}^{\perp*}$. Ввиду того, что на опыте проявляется только постоянная экранирования σ , усредненная по всем направлениям связи ХН относительно направления поля $\mathbf{H}_0$, результирующий вклад в нее равен:

$$\Delta\sigma = -\frac{1}{3}R^{-3}(2\chi_{\text{ат}}^{\parallel} - \chi_{\text{ат}}^{\perp} - \chi_{\text{ат}}^{\perp*}). \quad (7-23)$$

Следовательно, вклад в постоянную экранирования для такой приближенной модели существует только в том случае, когда атомная восприимчивость соседнего атома анизотропна. Если атомная восприимчивость соседнего атома в направлении связи ХН больше, чем в перпендикулярном направлении, то данный протон будет экранирован сильнее. Качественно такой же вывод следует и в том случае, когда источником анизотропии является не атом Х, а связь ХН.

Уравнение (7-23) легко распространить и на тот случай, когда направление связи ХН не совпадает ни с одной из главных осей тензора атомной восприимчивости атома Х. Предположим, что $\chi_{\text{ат}}^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3$) — три главных значения тензора восприимчивости атома Х в направлениях, образующих углы γ_i с направлением связи ХН. Тогда, если внешнее поле $\mathbf{H}_0$ направлено вдоль оси i , то индуцированный магнитный момент будет равен $\chi_{\text{ат}}^{(i)}\mathbf{H}_0$, а компонента вторичного магнитного поля вблизи протона в направлении i равна

$$R^{-3}\chi_{\text{ат}}^{(i)}H_0(3\cos^2\gamma_i - 1). \quad (7-24)$$

Величину вклада в постоянную экранирования протона можно получить путем усреднения по трем направлениям i , что дает

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3}R^{-3} \sum_{i=1,2,3} \chi_{\text{ат}}^{(i)}(1 - 3\cos^2\gamma_i). \quad (7-25)$$

Если два из главных значений тензора восприимчивости $\chi_{\text{ат}}^{(i)}$ равны, другими словами, если атом Х обладает осью симметрии, то уравнение (7-25) будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3}R^{-3}\Delta\chi_{\text{ат}}(1 - 3\cos^2\gamma), \quad (7-26)$$

где $\Delta\chi_{\text{ат}}$ — степень анизотропии тензора восприимчивости *

$$\Delta\chi_{\text{ат}} = \chi_{\text{ат}}(\parallel \text{оси}) - \chi_{\text{ат}}(\perp \text{оси}), \quad (7-27)$$

а γ — угол между осью симметрии атома Х и направлением связи ХН.

Анизотропия магнитной восприимчивости атома может возникнуть по двум причинам: вследствие анизотропии диамагнитного вклада, обусловленного ларморовой прецессией электронов, и вследствие анизотропии парамагнитного вклада, возникающего в результате смещения волновых функций основного и возбужденных электронных состояний под действием магнитного поля. В большинстве атомов, по всей вероятности, отступ-

* Следует особо подчеркнуть, что в наших обозначениях $\Delta\sigma$ — это вклад в среднее значение тензора экранирования, в то время как $\Delta\chi$ — мера анизотропии тензора восприимчивости.

ления от сферической симметрии электронного облака не очень велики, так что можно полагать, что наибольшую долю в анизотропию вносит парамагнитный вклад.

Влияние магнитной анизотропии соседнего атома, по-видимому, особенно велико для линейных молекул в $^1\Sigma$ -состояниях. Примерами таких молекул служат галогидоводороды, цианистый водород и ацетилен. В таких молекулах электронное облако распределено симметрично относительно оси. Поэтому, если внешнее магнитное поле направлено параллельно оси молекулы, то не будет никакого парамагнитного вклада в восприимчивость. Если же магнитное поле перпендикулярно оси молекулы, то существует заметный парамагнитный вклад. Поэтому можно ожидать, что протонные сигналы от линейных молекул будут расположены в области более сильного поля (что соответствует большему значению постоянной экранирования), чем можно было бы ожидать на основании данных об электроотрицательности. Анализ данных по простым гидридам, приведенных в табл. 2, показывает, что учет влияния магнитной анизотропии соседнего атома позволяет объяснить некоторые аномалии.

В частности, этим можно объяснить аномальное положение протонного сигнала от ацетилена по отношению к сигналам от этилена и этана. Углеродные атомы в молекулах этих соединений имеют гибридизацию sp , sp^2 и sp^3 соответственно. При измерениях в газообразном состоянии (табл. 2) было найдено, что протонный сигнал от ацетилена смещен относительно сигнала от этана на $0,6 \cdot 10^{-6}$ в сторону более слабого поля, в то время как сигнал от этилена смещен на $4,4 \cdot 10^{-6}$ в сторону более слабого поля. Исходя из изложенной выше теории электронных токов в водородных атомах, следовало бы ожидать, что протонный сигнал от ацетилена будет расположен в области еще более слабого поля. Однако вследствие того, что молекула ацетилена линейна, его протонный сигнал благодаря влиянию магнитной анизотропии соседнего атома углерода сдвинут в сторону более сильного поля. Для двух других упомянутых выше соединений этот эффект по всей вероятности играет меньшую роль. Экранирование протонов этана должно быть таким же, как и протонов метана, в молекуле которого электронный ток в атоме углерода вследствие симметрии молекулы должен быть изотропным. Таким образом, эта теория предсказывает, что наибольшая анизотропия тензора экранирования должна быть у ацетилена *.

* Последовательный квантово-механический расчет постоянных экранирования протона в молекулах CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 был произведен И. В. Александровым [487], причем получено хорошее совпадение с экспериментальными данными (см. также [488]). — Прим. ред.

Однако до сих пор не существует никаких данных о главных значениях тензора магнитной восприимчивости ацетилена. Приближенные теоретические оценки влияния магнитной анизотропии соседнего атома на положение сигнала были сделаны Поплом [338]. Когда внешнее поле направлено перпендикулярно оси молекулы, возникает анизотропия вследствие смещения волновых функций основного и некоторых возбужденных состояний, отвечающих переходам $\sigma \rightarrow \pi^*$. В рамках метода молекулярных орбит приближенные волновые функции этих состояний можно получить при помощи линейной комбинации атомных орбит, и таким образом оценить величину парамагнитных токов. Соответствующий расчет приводит к следующему вкладу в постоянную экранирования протона:

$$\Delta\sigma = \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2\Delta ER^3}, \quad (7-28)$$

где ΔE — средняя разность энергии между σ - и π -состояниями, а R — расстояние между атомами в связи СН. Если подставить значения $R = 1,06 \text{ \AA}$ и $\Delta E = 9 \text{ эв}$, то получим, $\Delta\sigma = 10 \cdot 10^{-6}$. Хотя приведенная оценка очень груба ввиду тех приближений, которые были сделаны в неявном виде при выводе уравнения (7-28), однако ясно, что найденная величина $\Delta\sigma$ достаточна, чтобы сместить протонный сигнал ацетилена из ожидаемого положения в области более слабого поля вблизи сигнала от этилена (малое экранирование) в наблюдаемое положение вблизи сигнала от этана.

Другой интересный факт — это довольно большие различия в химических сдвигах сигналов от галоидоводородов. Протонные резонансные сигналы от HCl, HBr и HI для газообразного состояния (табл. 2) смещены в сторону более сильного поля по отношению к сигналу от газообразного метана на $0,45 \cdot 10^{-6}$, $4,35 \cdot 10^{-6}$ и $13,25 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Молекулы всех этих веществ линейны, поэтому влияние магнитной анизотропии соседнего атома приводит к смещению протонных резонансных сигналов в сторону более сильного поля. Величина парамагнитного вклада, связанного с анизотропией восприимчивости, в этом ряду по всей вероятности увеличивается вследствие увеличения роли других орбит (d -, f -атомные орбиты и т. д.), на которые электроны могут перейти при возбуждении, вследствие чего наибольший эффект следует ожидать для йодистого водорода. Следует отметить, однако, что изменение электроотрицательности галоидных атомов приводит к такой же последовательности воз-

* Не следует путать спектроскопический символ σ с постоянной экранирования.

растания постоянной экранирования. Влияние магнитной анизотропии соседнего атома сказывается в данном случае в том, что в целом сигналы от протонов галоидоводородов расположены в более сильном поле относительно сигнала от метана.

Рассмотрим теперь с этой точки зрения химические сдвиги сигналов от протонов групп NH и OH аммиака, воды и спиртов. Для исключения влияния водородных связей измерение сдвигов было проведено для газообразного состояния или для разбавленных растворов этих веществ в неполярных растворителях (табл. 2 на стр. 117 и табл. 80 на стр. 480). При таких условиях сигналы от этих групп оказались неожиданно близкими к сигналам от протонов метильных групп парафинов. Возможно, в этом случае влияние магнитной анизотропии соседнего атома компенсируется тем, что в ряду СН, NH, OH, FH электроны с водородной орбиты в возрастающей степени оттягиваются к соседнему атому. Это явление было количественно исследовано [338] для ряда изоэлектронных молекул CH_4 , NH_3 , H_2O , HF . В каждой из этих молекул заметные парамагнитные токи имеются только у центрального атома. Пользуясь теорией молекулярных орбит для низколежащих возбужденных состояний, можно получить для индуцированного парамагнитного момента $\mu_z^{\text{пара}}$ в одном из главных направлений следующее выражение

$$\mu_z^{\text{пара}} = \frac{e^2\hbar^2 H_0}{16\pi^2 m^2 c^2 \Delta E} [P_{xx}(2 - P_{yy}) + P_{yy}(2 - P_{xx})], \quad (7-29)$$

где ΔE — средняя энергия возбуждения, а P_{xx} и P_{yy} — «числа заполнения» по Малликену [298], связанные с атомными орбитами $2p_x$ и $2p_y$. Значение этих величин можно получить при помощи волновых функций самосогласованного поля. Зная эти величины, нетрудно оценить анизотропию магнитной восприимчивости центрального атома в предположении, что диамагнитная составляющая изотропна. Магнитная восприимчивость атома углерода молекулы метана, естественно, не имеет никакой анизотропии. Пользуясь этим методом, находим, что протонный сигнал в молекулах аммиака, воды и фтористого водорода под влиянием магнитной анизотропии соседнего атома смещается в сторону сильного поля на величину $0,25 \cdot 10^{-6}$, $2,75 \cdot 10^{-6}$ и $3,0 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Итак, увеличение экранирования в ряду этих соединений происходит в направлении, обратном увеличению электроотрицательности атомов, под влиянием которой происходит оттягивание электронов с орбиты атома водорода, что приводит к уменьшению экранирования. Поэтому вполне разумно допустить, что относительно малое изменение химического сдвига в ряду этих соединений обусловлено главным образом взаимной компенсацией указанных двух эффектов.

б. Влияние кольцевых токов. Ароматические соединения. До этого момента мы рассматривали только те магнитные эффекты, которые обусловлены токами, локализованными либо в отдельных атомах, либо вблизи них. Однако в ароматических соединениях существуют дополнительные межатомные токи, которые текут в замкнутых сопряженных системах. Влияние таких кольцевых токов на магнитную восприимчивость и ее анизотропию подробно обсуждалось в разделе 2-5. Здесь будет рассмотрено

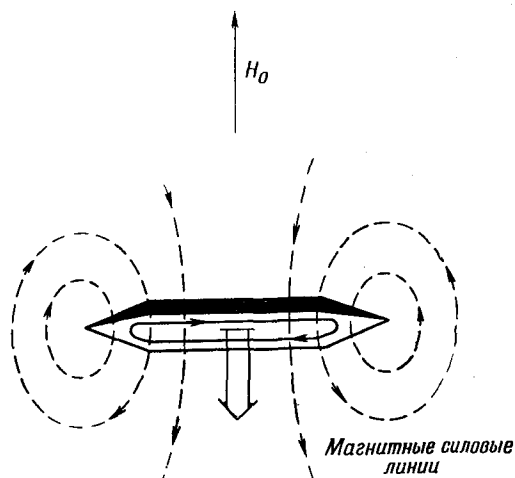


Рис. 68. Линия тока, индуцированного в молекуле бензола внешним полем H_0 , и магнитные силовые линии вторичного поля.

влияние этого эффекта на постоянную экранирования ближайших к сопряженной системе протонов.

Простейшей системой такого рода является молекула бензола, в которой имеется шесть подвижных π -электронов. Как было показано в теории магнитной восприимчивости, эти электроны ведут себя подобно заряженным частицам, способным свободно перемещаться вдоль замкнутого витка. Если внешнее магнитное поле H_0 направлено перпендикулярно к плоскости витка, то эти электроны вращаются с угловой скоростью $eH_0/2mc$, что создает ток, сила которого равна

$$j = \frac{3e^2 H_0}{2\pi mc}. \quad (7-30)$$

Направление этого тока таково, что создаваемый им магнитный момент направлен против внешнего поля, и магнитные силовые линии имеют вид, показанный на рис. 68. Очевидно, что вторич-

ное магнитное поле вблизи протонов бензольного ядра складывается с внешним полем H_0 , что приводит к появлению отрицательного вклада в постоянную экранирования. В связи с этим, при прочих равных условиях, следует ожидать, что резонансные сигналы от протонов ароматических ядер будут расположены в области более слабого поля относительно сигналов от других протонов.

Чтобы произвести простейшую оценку этого эффекта [336], поместим в центр бензольного кольца в перпендикулярной ему плоскости магнитный дипольный момент $j\pi a^2/c$ (a — радиус кольца), который создает магнитное поле, эквивалентное полю тока j . Если R — расстояние от некоторого протона до центра кольца, то соответствующее значение вторичного магнитного поля в этой точке приблизительно равно

$$\frac{j\pi a^2}{cR^3} = \frac{3e^2 H_0 a^2}{2mc^2 R^3}. \quad (7-31)$$

Чтобы получить величину вклада в постоянную экранирования для указанного направления, эту величину следует разделить на $-H_0$. Если же плоскость молекулы параллельна направлению внешнего поля, то никакого кольцевого тока не возникает, и поэтому никакого вклада в постоянную экранирования протона для этого направления не будет. Следовательно, чтобы получить окончательное выражение для обусловленного кольцевым током вклада в среднюю постоянную экранирования, нужно выражение (7-31) разделить на три. Тогда для $\Delta\sigma$ будем иметь выражение:

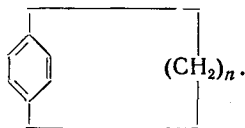
$$\Delta\sigma = -\frac{e^2 a^2}{2mc^2 R^3}. \quad (7-32)$$

Для молекулы бензола $a = 1,4 \cdot 10^{-8}$ см и $R = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см. Подставляя эти значения в формулу (7-32), получаем $\Delta\sigma = -1,75 \cdot 10^{-6}$. Уо и Фессенден [456] провели расчет этой же величины более строго, отказавшись от дипольного приближения и воспользовавшись точной формулой для напряженности магнитного поля кольцевого тока, выраженной через эллиптические интегралы. Их вычисления дали значение $\Delta\sigma = -2,2 \cdot 10^{-6}$.

Чтобы сопоставить результаты этих расчетов с экспериментальными данными, необходимо сравнить положение сигнала от бензола с положением сигнала от атомов водорода, присоединенных к углеродным атомам с sp^2 -гибридизацией, но входящих в состав молекул, строение которых исключает возможность возникновения кольцевых токов. Например, этим признакам удовлетворяют этиленовые атомы водорода. Мейер, Сайка и Гutowский [286], изучив протонные спектры большого числа

жидких органических соединений, обнаружили, что сигналы от протонов бензольного ядра смещены на $1,4 \cdot 10^{-6}$ в сторону более слабого поля относительно сигналов от этиленовых атомов водорода. Однако лучше сравнивать сигналы от соединений, находящихся в одной и той же среде. Поэтому Уо и Фессенден [456] измеряли химические сдвиги сигналов от разбавленных растворов аналогичных соединений в четыреххлористом углероде. Например, они нашли, что химический сдвиг между протонными сигналами от бензола и этиленовых атомов водорода 1,3-циклогексана равен $1,48 \cdot 10^{-6}$, причем для протонов бензола постоянная экранирования меньше.

Уо и Фессенден [456] нашли еще один факт в пользу гипотезы кольцевых токов, исследовав протонный резонансный спектр 1,4-полиметилбензолов



Протоны некоторых метиленовых групп этого соединения расположены непосредственно над кольцом. Следовательно, они находятся в магнитном поле кольцевого тока, направление которого противоположно направлению поля вблизи протонов бензольного кольца. По этой причине сигналы от протонов этих метиленовых групп должны быть смещены в сторону более сильного поля относительно сигналов от обычных метиленовых групп. Уо и Фессенден [456] теоретически оценили величину ожидаемого сдвига и получили хорошее согласие с экспериментальными данными для 1,4-декаметиленбензола.

Успешные результаты применения этой простой теории для объяснения химических сдвигов сигналов от ароматических соединений служат хорошим подтверждением основной гипотезы влияния кольцевых токов на экранирование протонов. В последующих главах будут приведены многие другие примеры подобных эффектов для полициклических соединений, а также для растворов ароматических соединений.

Неароматические соединения. В то время как существование индуцированных кольцевых токов в ароматических соединениях представляет собой хорошо установленный факт, о токах в насыщенных или частично насыщенных циклах известно сравнительно мало. Такие молекулы, как, например, молекулы циклогексана, обладают равномерным распределением электрического заряда, и в них могут возникать кольцевые токи. Модель свободного электрона предсказала бы в этом случае токи такой же

величины, как и в бензоле. Однако для насыщенных молекул модель свободного электрона неприменима и, несомненно, должна привести к завышенным оценкам эффекта.

Не существует никаких прямых сведений о величине токов в насыщенных кольцах. Как будет показано в гл. 14, существует определенная тенденция к появлению протонных сигналов от экваториальных атомов водорода шестичленных циклов в области более слабого поля по сравнению с сигналами от аксиальных атомов водорода. Это явление может быть частично обусловлено наличием кольцевого тока, так как экваториальные атомы водорода находятся в положениях, аналогичных положениям протонов в молекуле бензола.

ГЛАВА 8

ТЕОРИЯ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЯДЕР

В этой главе будет рассмотрена теория спин-спинового взаимодействия ядер, открытого Гутовским, Мак-Коллом [162], Ханом и Максвеллом [177]. Первые теоретические расчеты не приводили к количественному соответствию вычисленных констант взаимодействия с экспериментальными данными. Рэмзи и Парселл [368], а затем Рэмзи [366] разработали полную теорию, опирающуюся на точный гамильтониан взаимодействия ядер и электронов и дающую правильные значения констант взаимодействия. В начале будет изложена эта теория, а затем — некоторые ее приложения к отдельным молекулам.

8-1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

Гамильтониан системы электронов в поле ядер, имеющих магнитные моменты, можно разделить на три основные части:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3. \quad (8-1)$$

Первый член записывается в виде

$$\mathcal{H}_1 = \sum_k \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_k + \frac{e}{c} \sum_N \hbar \gamma_N \mathbf{I}_N \times \frac{\mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right)^2 + V + \mathcal{H}_{LL} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS}, \quad (8-2)$$

где m — масса электрона, γ_N — гиромагнитное отношение ядра N ($\hbar \gamma_N \mathbf{I}_N$ — его магнитный момент), а $\mathbf{r}_{kN} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_N$. Выражение в скобках представляет собой оператор кинетической энергии электронов и энергии их магнитного взаимодействия с ядрами (здесь учитывается только взаимодействие магнитных моментов ядер с полем тока, образованного движением электронов). Остальные четыре члена V , $\mathcal{H}_{LL}$, $\mathcal{H}_{LS}$ и $\mathcal{H}_{SS}$ соответствуют электростатической энергии, энергии орбитального, спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия электронов и не содержат операторов ядерных спинов $\mathbf{I}_N$.

Второй член гамильтониана (8-1) имеет вид:

$$\mathcal{H}_2 = 2\beta \hbar \sum_k \sum_N \gamma_N [3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN})(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{kN})r_{kN}^{-5} - (\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N)r_{kN}^{-3}] \quad (8-3)$$

и представляет собой оператор диполь-дипольного взаимодействия ядерных и электронных магнитных моментов. Здесь $\mathbf{S}_k$ — оператор спина k -го электрона; $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора.

Третий член

$$\mathcal{H}_3 = \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \sum_k \sum_N \gamma_N \delta(\mathbf{r}_{kN}) \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N \quad (8-4)$$

не имеет классического аналога. $\delta(\mathbf{r}_{kN})$ — дельта-функция Дирака, которая при интегрировании по координатам электрона k выделяет значение подынтегральной функции в точке $\mathbf{r}_{kN} = 0$. Взаимодействие подобного рода было введено Ферми [135] для объяснения сверхтонкой структуры атомных спектров. Оно встречается также в теории сверхтонкого расщепления спектров электронного парамагнитного резонанса. Так как это взаимодействие зависит от распределения электронов вблизи ядра, то его иногда называют контактным. Для одноэлектронной системы контактное взаимодействие может быть получено из релятивистской квантовой механики [97, 489]*.

Чтобы найти энергию взаимодействия ядерных спинов, осуществляемого через электронные оболочки, необходимо рассмотреть ту часть гамильтониана, которая зависит от $\mathbf{I}_N$, считая ее возмущением, и провести вычисления во втором приближении теории возмущений. (Для молекул, основное состояние которых является синглетным и не имеет результирующего орбитального момента количества движения, все члены первого порядка исчезают). Оператор возмущения может быть представлен в виде суммы двух членов, один из которых включает взаимодействие орбитального движения электронов с ядерными магнитными моментами (соответствующие члены в $\mathcal{H}_1$), а второй содержит взаимодействие последних с электронными спинами ($\mathcal{H}_2$ и $\mathcal{H}_3$). Их можно рассматривать отдельно, поскольку перекрестные члены исчезают.

а. Связь ядерных спинов через спины электронов. Связь ядерных спинов обуславливается главным образом контактным взаимодействием $\mathcal{H}_3$. Этот оператор дает отличные от нуля матричные элементы между основным и возбужденными триплетными электронными состояниями. Соответствующая поправка

* Формула (8-4) может быть выведена без помощи релятивистской квантовой механики [476]. Недавно эта формула была получена и для многоэлектронной системы [508]. — Прим. ред.

к энергии во втором приближении теории возмущений равна

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_3 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_3 | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (8-5)$$

где суммирование производится по всем возбужденным состояниям невозмущенной системы, а $E_n - E_0$ — энергия возбуждения. При подстановке в это выражение $\mathcal{H}_3$ из формулы (8-4) возникает двойная сумма по индексам ядер. Для определения энергии взаимодействия между спинами каких-либо двух ядер N и N' из всей двойной суммы нужно выбрать лишь члены, содержащие $\mathbf{I}_N$ и $\mathbf{I}_{N'}$. Согласно (8-4) и (8-5), соответствующая поправка в энергии равна

$$\epsilon_{NN'}^{(3)} = -2 \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n \neq 0} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \times \\ \times [0 | \delta(\mathbf{r}_{kN}) \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N | n] [n | \delta(\mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{I}_{N'} | 0]. \quad (8-6)$$

Поскольку матричные элементы в формуле (8-6) предполагают интегрирование только по координатам электронов, то спины ядер $\mathbf{I}_N$ и $\mathbf{I}_{N'}$ можно вынести за знак суммы. Однако общее выражение (8-6) не пропорционально скалярному произведению ядерных спинов $\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}$, а имеет вид

$$U_{\alpha\beta} \mathbf{I}_{N\alpha} \mathbf{I}_{N'\beta}, \quad (8-7)$$

где $U_{\alpha\beta}$ — тензор второго ранга, причем положение его главных осей относительно системы координат, связанной с молекулой, определяется строением последней. Впрочем, в жидкостях и газах, вследствие быстрого движения молекул, для отыскания эффективного взаимодействия следует усреднить $U_{\alpha\beta}$ по всем ориентациям молекулы, что приводит к замене $U_{\alpha\beta}$ на

$$\langle U_{\alpha\beta} \rangle_{\text{ср}} = \frac{1}{3} U_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}, \quad (8-8)$$

где $U_{\gamma\gamma}$ — след матрицы $U_{\alpha\beta}$. В результате, усредненная энергия взаимодействия (8-7) оказывается пропорциональной скалярному произведению ядерных спинов и принимает вид:

$$\hbar J_{NN'}^{(3)} \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}, \quad (8-9)$$

где $J_{NN'}^{(3)}$ — вклад $\mathcal{H}_3$ в константу спин-спинового взаимодействия (измеряемую в герцах). Таким образом,

$$J_{NN'}^{(3)} = -\frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n \neq 0} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \times \\ \times [0 | \delta(\mathbf{r}_{kN}) \mathbf{S}_k | n] \cdot [n | \delta(\mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{S}_j | 0]. \quad (8-10)$$

Если приближенно заменить энергию возбуждения из основного в любое из триплетных состояний на среднюю величину ΔE , то остающаяся сумма по возбужденным состояниям вычисляется по квантово-механическому правилу сумм [121в]:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1,$$

что ведет к следующему результату:

$$J_{NN'}^{(3)} = -\frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \\ \times \left[0 \left| \sum_k \sum_j \delta(\mathbf{r}_{kN}) \delta(\mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_j \right| 0 \right]. \quad (8-11)$$

Для вычисления матричных элементов в выражении (8-11) необходимо знать волновую функцию только основного состояния. Этот расчет будет произведен в конце главы.

Энергия возмущения, обусловленного прямым магнитным диполь-дипольным взаимодействием электронных и ядерных спинов (член $\mathcal{H}_2$), вычисляется подобным же образом. Соответствующий вклад в константу спин-спинового взаимодействия равен

$$J_{NN'}^{(2)} = -\frac{2}{3\hbar} (2\beta\hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n \neq 0} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \times \\ \times \{0 | [3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN}) \mathbf{r}_{kN} r_{kN}^{-5} - \mathbf{S}_k r_{kN}^{-3}] | n\} \times \\ \times \{n | [3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{r}_{jN'} r_{jN'}^{-5} - \mathbf{S}_j r_{jN'}^{-3}] | 0\}. \quad (8-12)$$

Замена $E_n - E_0$ на ΔE упрощает это выражение:

$$J_{NN'}^{(2)} = -\frac{2}{3\hbar} (2\beta\hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \\ \times \{0 | [3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN}) \mathbf{r}_{kN} r_{kN}^{-5} - \mathbf{S}_k r_{kN}^{-3}] [3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{r}_{jN'} r_{jN'}^{-5} - \mathbf{S}_j r_{jN'}^{-3}] | 0\}. \quad (8-13)$$

Можно также получить перекрестные члены, содержащие как $\mathcal{H}_2$, так и $\mathcal{H}_3$. Рэмзи [366], однако, показал, что если столкновения происходят часто, то средние значения этих членов равны нулю; поэтому ниже они не рассматриваются.

6. Связь ядерных спинов через орбитальное движение электронов. Последний вклад в константу спин-спинового взаимодействия обусловлен связью орбитального движения электронов с магнитными моментами ядер. Это взаимодействие можно объяснить на основании простых классических представлений. Магнитный момент каждого ядра индуцирует в молекуле

некоторый ток, который, в свою очередь, создает магнитное поле, действующее на другое ядро. В общем случае при усреднении по углам вращения этот вклад в константу спин-спинового взаимодействия не исчезает.

В гамильтониане $\mathcal{H}_1$ от ядерных спинов зависят два члена:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{(a)} &= \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \sum_N \sum_{N'} \sum_k \gamma_N \gamma_{N'} \left(\mathbf{I}_N \times \frac{\mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right) \left(\mathbf{I}_{N'} \times \frac{\mathbf{r}_{kN'}}{r_{kN'}^3} \right) = \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \sum_N \sum_{N'} \sum_k \gamma_N \gamma_{N'} r_{kN}^{-3} r_{kN'}^{-3} \times \\ &\quad \times [(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}) (\mathbf{r}_{kN} \cdot \mathbf{r}_{kN'}) - (\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{kN'}) (\mathbf{I}_{N'} \cdot \mathbf{r}_{kN})] \quad (8-14) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{(b)} &= \frac{e \hbar^2}{mci} \sum_N \sum_k \gamma_N r_{kN}^{-3} (\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_{kN}) \cdot \nabla_k = \\ &= \frac{e \hbar^2}{mci} \sum_N \sum_k \gamma_N r_{kN}^{-3} \mathbf{I}_N \cdot (\mathbf{r}_{kN} \times \nabla_k). \quad (8-15) \end{aligned}$$

Поскольку само $\mathcal{H}_1^{(a)}$ содержит произведение ядерных спинов, члены, включающие $\mathbf{I}_N \mathbf{I}_{N'}$, появляются уже в матричном элементе первого порядка $\langle 0 | \mathcal{H}_1^{(a)} | 0 \rangle$. В результате соответствующие вклады в $J_{NN'}$ равны

$$J_{NN'}^{(1a)} = \frac{4}{3h} \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left(0 \left| \sum_k \mathbf{r}_{kN} \cdot \mathbf{r}_{kN'} r_{kN}^{-3} r_{kN'}^{-3} \right| 0 \right), \quad (8-16)$$

$$\begin{aligned} J_{NN'}^{(1b)} &= -\frac{8}{3h} \beta^2 \hbar^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \\ &\quad \times \left[0 \left| \sum_k \sum_j r_{kN}^{-3} r_{jN'}^{-3} (\mathbf{r}_{kN} \times \nabla_k) \cdot (\mathbf{r}_{jN'} \times \nabla_j) \right| 0 \right]. \quad (8-17) \end{aligned}$$

Здесь использовано приближенное значение энергии возбуждения ΔE .

Следует отметить, что из полученных результатов вытекает важный вывод о пропорциональности всех членов в $J_{NN'}$ произведению гироманнитных отношений $\gamma_N \gamma_{N'}$. Это приводит к простой зависимости между константами спин-спинового взаимодействия ядер различных изотопов одного и того же элемента.

8-2. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МОЛЕКУЛЕ ВОДОРОДА

Как и при изучении химических сдвигов, простейшим примером может служить взаимодействие двух протонов в молекуле водорода. Рэмзи [366] вычислил главные члены взаимодействия,

выписанные в предыдущем разделе. Разумеется, вследствие эквивалентности протонов в молекуле H_2 практически нельзя непосредственно измерить константу спин-спинового взаимодействия. Однако для молекулы HD наблюдается расщепление спектров как протонов, так и дейтонов, а константа спин-спинового взаимодействия молекулы HD в γ_D/γ_H раз превышает константу спин-спинового взаимодействия H_2 .

Для двухэлектронной системы приближенное выражение (8-11) для контактного взаимодействия принимает вид

$$J_{NN'}^{(3)} = -\frac{4}{3h} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times [0 | \delta(\mathbf{r}_{1N}) \delta(\mathbf{r}_{2N'}) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | 0]. \quad (8-18)$$

[Отметим, что матричные элементы операторов, содержащих произведение $\delta(\mathbf{r}_{1N}) \delta(\mathbf{r}_{1N'})$, равны нулю.] Волновая функция основного состояния молекулы водорода с большой точностью представляется в виде произведения функции, зависящей от пространственных координат электронов, на спиновую функцию. Кроме того,

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2), \quad (8-19)$$

где $\mathbf{S}$ — оператор полного электронного спина. Поскольку основное состояние — синглетное, среднее значение $\mathbf{S}^2$ равно нулю, в то время как средние значения $\mathbf{S}_1^2$ и $\mathbf{S}_2^2$ равны $3/4$ (т. е. $S_1(S_1 + 1)$ и $S_2(S_2 + 1)$, где $S_1 = 1/2$, $S_2 = 1/2$). Таким образом, $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ можно заменить на $-3/4$, что дает:

$$J_{NN'}^{(3)} = \frac{1}{h \Delta E} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} [0 | \delta(\mathbf{r}_{1N}) \delta(\mathbf{r}_{2N'}) | 0]. \quad (8-20)$$

Матричный элемент $[0 | \delta(\mathbf{r}_{1N}) \delta(\mathbf{r}_{2N'}) | 0]$ равен значению квадрата модуля электронной волновой функции при $\mathbf{r}_{1N} = 0$ и $\mathbf{r}_{2N'} = 0$, где $\mathbf{r}_{1N}$, $\mathbf{r}_{2N'}$ — расстояния электронов 1 и 2 от ядер N и N' соответственно. Для точной волновой функции Джемса и Кулиджа [207]

$$[0 | \delta(\mathbf{r}_{1N}) \delta(\mathbf{r}_{2N'}) | 0] = 0,0600 a_0^{-6}, \quad (8-21)$$

где a_0 — радиус первой боровской орбиты. Подставляя численные значения всех других величин, находим

$$J_{\text{HD}}^{(3)} = \frac{55,8}{\Delta E} \text{ эд}, \quad (8-22)$$

где ΔE выражено в единицах Ридберга.

Среднюю энергию возбуждения ΔE нельзя определить вполне однозначно. Тем не менее приемлемая величина $\Delta E \approx 1,4$

единиц Ридберга приводит к константе спин-спинового взаимодействия, равной 40 гц. Наиболее точные экспериментальные данные, полученные Карром и Перселлом [85] при измерении импульсным методом, дают величину 43 ± 1 гц. Это свидетельствует о том, что в молекуле водорода контактный член вносит основной вклад в константу спин-спинового взаимодействия.

Рэмзи, основываясь на приведенных ранее выражениях, оценил величину остальных членов. Вычисляя интегралы приближенно, он установил, что учет взаимодействия через электронные спины увеличивает константу на величину $J_{\text{НВ}}^{(2)} \approx 3$ гц, а вклад орбитального взаимодействия, вероятно, меньше чем 0,5 гц.

8.3. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОТОНОВ В ДРУГИХ МОЛЕКУЛАХ

В молекулах, в которых нет прямой химической связи между протонами, контактный член Ферми, по-видимому, также вносит основной вклад в константу спин-спинового взаимодействия. Это вызвано, прежде всего, тем обстоятельством, что поведение электрона вблизи атома водорода хорошо передается атомной орбитой 1s, в то время как все остальные слагаемые константы взаимодействия (раздел 8-1) отличны от нуля только для зависящих от углов орбит $p, d, f, \dots$ *. Поэтому спин-спиновое взаимодействие протонов можно оценить по величине матричного элемента [формула (8-11)]

$$\left[0 \left| \sum_k \sum_j \delta(\mathbf{r}_{kN}) \delta(\mathbf{r}_{jN'}) S_k \cdot S_j \right| 0 \right] \quad (8-23)$$

и средней энергии возбуждения триплетных состояний ΔE . Для вычисления матричного элемента (8-23) нужно знать электронную волновую функцию основного состояния молекулы. Соответствующие расчеты производились с волновыми функциями, построенными как по методу молекулярных орбит, так и по методу валентных связей.

а. Метод молекулярных орбит. Детальный расчет константы спин-спинового взаимодействия методом молекулярных орбит впервые произвел Мак-Коннелл [267]. В этом методе волновая функция основного состояния молекул с замкнутыми оболочками представляется в виде одного детерминанта, построенного из молекулярных орбит $\psi_1, \psi_2, \dots$, причем каждая орбита дважды

заполнена. Подстановка подобной волновой функции в формулу (8-11) преобразует ее к следующему виду:

$$J_{NN'} = \left(\frac{8}{3} \beta \gamma \right)^2 \frac{h}{\Delta E} \sum_{s, t} \psi_s^*(N) \psi_t^*(N') \psi_t(N) \psi_s(N'). \quad (8-24)$$

Здесь γ — гиромагнитное отношение для протона, а $\psi_s(N)$ — значение молекулярной орбиты ψ_s в той точке, где находится ядро N . Выражение (8-24) допускает интересную физическую интерпретацию. Обозначим через $P_{(1,2)}^{\alpha\alpha}$ отнесенную к единице объема вероятность того, что один из двух электронов, имеющих спины α , находится в точке 1, в то время как другой находится в точке 2. Пусть далее $P_{(1,2)}^{\alpha\beta}$ — соответствующая вероятность нахождения электрона со спином α в точке 1, а электрона со спином β — в точке 2. Тогда $J_{NN'}$, согласно (8-24), пропорционально величине

$$P_{(NN')}^{\alpha\beta} - P_{(NN')}^{\alpha\alpha}. \quad (8-25)$$

Таким образом, константа спин-спинового взаимодействия приближенно пропорциональна превышению плотности электронов со спином β над плотностью электронов со спином α в точке, где находится ядро N' , если у ядра N находится электрон со спином α .

Хорошо известно, что существует некоторый произвол в выборе орбит $\psi_1, \psi_2, \dots$, что не приводит к каким-либо изменениям в полной волновой функции или в средних значениях любых измеряемых величин, характеризующих молекулу. В частности, делокализованные орбиты ψ можно заменить системой полулокализованных или эквивалентных орбит χ , соответствующих отдельным связям, неподеленным парам и внутренним оболочкам [244]. Если бы можно было найти систему полностью локализованных и не перекрывающихся орбит, то в этом случае выражение (8-24) (в котором ψ_s, ψ_t были бы заменены на χ_s, χ_t) предсказывало бы отсутствие спин-спинового взаимодействия между непосредственно не связанными протонами. То, что в действительности спин-спиновое взаимодействие существует, свидетельствует о делокализации связывающих орбит.

В методе молекулярных орбит обычно предполагается, что молекулярные орбиты ψ_s можно представить в виде линейных комбинаций атомных функций φ_μ (приближение ЛКАО):

$$\psi_s = \sum_{\mu} C_{s\mu} \varphi_{\mu}. \quad (8-26)$$

Подставляя (8-26) и аналогичное ему выражение для ψ_t в (8-24) и предполагая далее, что в той точке, где находится протон,

* Эти орбиты входят в соответствующие выражения со сравнительно небольшим весом. — Прим. перев.

значения всех атомных функций пренебрежимо малы (за исключением $1s$ -орбиты), Мак-Коннелл получил простую формулу [267]:

$$J_{NN'} = \frac{16}{9} \beta^2 \gamma^2 \frac{h}{\Delta E} [\varphi(0)]^4 \eta_{NN'}^2, \quad (8-27)$$

где

$$\eta_{NN'} = 2 \sum_s C_{sN} C_{sN'}. \quad (8-28)$$

Здесь $\varphi(0)$ — значение атомной волновой функции $1s$ водорода в точке, где находится протон, а C_{sN} — коэффициент в ЛКАО при атомной орбите, центр которой находится на протоне N . Формула (8-28) представляет собой обычное определение порядка связи между атомами N и N' [108]. (Как правило, понятие порядка связи употребляется при изучении 2π -орбит ароматических соединений, но его можно обобщить для характеристики связи между любыми двумя атомами.)

Если ΔE принять равным 10 эв , а эффективный заряд $1s$ -орбиты водорода — равным единице, то формула (8-27) дает

$$J_{NN'} \approx 200 \eta_{NN'}^2 \text{ гц}. \quad (8-29)$$

Для молекулы водорода $\eta_{NN'} = 1$ и таким образом $J_{NN'} \approx 200 \text{ гц}$, в то время как экспериментальное значение $J_{NN'} = 280 \text{ гц}$. Для других молекул подобная оценка возможна лишь в том случае, если известен порядок связи между протонами. Теория предсказывает, что если взаимодействие конфигураций пренебрежимо мало, то константа спин-спинового взаимодействия протонов положительна. Экспериментальные данные свидетельствуют, однако, что она может быть любого знака [6]. Это показывает, что метод молекулярных орбит без учета взаимодействия конфигураций не всегда правильно передает картину распределения электронной плотности.

6. Метод валентных связей. Карплус, Андерсон, Ферар и Гутковский [215] вычислили константы спин-спинового взаимодействия протонов с электронной волновой функцией, построенной по методу валентных связей. Учитывая только Ферми-взаимодействие, они нашли, что $J_{NN'}$ имеет вид:

$$J_{NN'} = \frac{3,025 \cdot 10^{-46}}{\Delta E} [\varphi(0)]^4 \sum_{l, m} C_l C_m 2^{-n+l(l, m)} \cdot [1 + 2f(l, m, p_{NN'})]. \quad (8-30)$$

Здесь полная волновая функция записывается в форме

$$\Psi = \sum_l C_l \psi_l, \quad (8-31)$$

где ψ_l — функции, отвечающие каноническим валентным структурам; $n, i(l, m), f(l, m, p_{NN'})$ — величины, встречающиеся при расчете матричных элементов между различными функциями ψ_l и ψ_m [342]. Вычисленное таким образом значение J для метана равно $10,4 \text{ гц}$, в то время как эксперимент дает $12,4 \text{ гц}$. Карплус и Гутковский [215а] произвели подобный же расчет для углов НСН, отличных от тетраэдрических. Они показали, что при изменении угла от 100° до 120° значение J , найденное по методу валентных связей, изменяется от 27 до $2,8 \text{ гц}$. Для углов, больших 125° , вычисленные значения J оказались отрицательными.

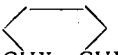
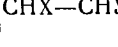
Подобные расчеты были произведены также для водородных атомов, связанных с двумя соседними атомами углерода [214а]. Для этилена вычисленные константы спин-спинового взаимодействия протонов равны $6,1 \text{ гц}$ в случае *цис*-конфигурации и $11,9 \text{ гц}$ — для *транс*-конфигурации. У этана найденные значения J оказались равными $1,7$ и $9,2 \text{ гц}$ для *гош*- и *транс*-положений соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с некоторыми экспериментальными данными, приведенными ниже, и показывают, по-видимому, что метод валентных связей вполне пригоден для расчета констант спин-спинового взаимодействия.

в. Анализ экспериментальных данных. Несмотря на то, что к настоящему времени не было произведено детального анализа экспериментальных значений констант спин-спинового взаимодействия, большое число полученных данных позволяет выявить некоторые эмпирические закономерности. Хотя экспериментально определить знак констант спин-спинового взаимодействия невозможно, тем не менее, в некоторых случаях можно найти их относительные знаки. Например, установлено различие знаков в бутене-1 [6]. Многие исследования протонных спектров были произведены, однако, в предположении, что все знаки положительные.

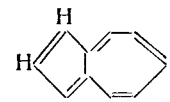
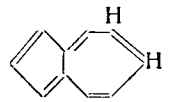
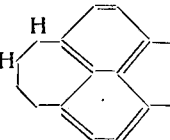
Некоторые типичные значения констант спин-спинового взаимодействия протонов в различных соединениях приведены в табл. 28. Эти значения указывают на ряд существенных особенностей. Пожалуй, наиболее интересная из них заключается в том, что константа спин-спинового взаимодействия протонов, присоединенных к одному и тому же атому углерода, сравнительно мала и имеет тот же порядок величины, что и для протонов, присоединенных к соседним атомам углерода. Особенно замечательно то, что эта константа мала для протонов этилена, присоединенных к одному и тому же атому С. Качественно это можно объяснить при помощи метода молекулярных орбит, воспользовавшись выражением (8-24). Если χ_1 и χ_2 — частично локализованные эквивалентные орбиты двух связей С—Н и если

Таблица 28

ХАРАКТЕРНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ

Вещество	Конфигурация взаимодействующих протонов	J , гц	Ссылки на литературу
Водород	H_2	280	85
Метан и метилгалогениды	CH_4 и CH_3X	12,4	215 (путем дейтерирования)
Ацетилен	C_2H_2	9,1	215 (путем дейтерирования)
Соединения этилена	$C=C \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ Гем	1—2	Раздел 11-2
	$H-C=C-H$ Цис	8—11	Раздел 11-2
	$H-C=C-H$ Транс	17—18	Раздел 11-2
Этильные группы	CH_3CH_2X	6—8	20, 69
Насыщенные шестичленные кольца	 Аксиально-аксиальное	5—8	Гл. 14
	 Аксиально-экваториальное и экваториально-экваториальное	2—3,5	Гл. 14
Бензольное и пиридиновое кольца	 Орто	5—8,5	161, 37, 342, 401
	 Мета	1—3	161, 37, 342, 401
	 Пара	~ 1	161, 401
Пятичленные кольца	 $\alpha\beta$	1,3	Раздел 11-6

Продолжение табл. 28

Вещество	Конфигурация взаимодействующих протонов	J , гц	Ссылки на литературу
Семичленные кольца		3,5	403
		10—12	37, 403
		13	403

всеми остальными орбитами можно пренебречь, то эта формула дает

$$J_{12} = (\frac{8}{3}\beta\gamma)^2 h (\Delta E)^{-1} [\chi_1^2(1)\chi_1^2(2) + \chi_2^2(1)\chi_2^2(2) + 2\chi_1(1)\chi_2(1)\chi_1(2)\chi_2(2)] =$$

$$= (\frac{8}{3}\beta\gamma)^2 h (\Delta E)^{-1} 4A^2B^2, \quad (8-32)$$

где $A = \chi_1(1) = \chi_2(2)$ — значение волновых функций χ_1 и χ_2 в точках, где находятся «свои» протоны, а $B = \chi_2(1) = \chi_1(2)$ — значение функций χ_1 и χ_2 в точках, где находятся «чужие» протоны. Ясно, что B много меньше A . Следовательно, если одна из эквивалентных орбит имеет узел вблизи положения «чужого» протона, то константа спин-спинового взаимодействия, по-видимому, должна быть мала. Поскольку как тетраэдрические, так и тригональные гибридные орбиты атома углерода обладают таким свойством (если радиальные части функций $2s$ и $2p$ одинаковы), можно ожидать, что сделанное заключение о малой величине констант спин-спинового взаимодействия справедливо для обоих валентных состояний углерода (рис. 69). Малое значение константы взаимодействия было подтверждено количественным расчетом, выполненным Карплусом и Гутовским [215a] по методу валентных связей, причем для тригонального состояния атома C они получили несколько меньшую величину, чем для тетраэдрического состояния.

Другую интересную особенность обнаруживают константы взаимодействия между протонами, находящимися на различ-

ных концах двойной связи. Оказывается, что их величина в *транс*-положении значительно выше, чем в *цис*-положении. Подобную и, по-видимому, имевшую общую причину, закономерность обнаруживают также константы взаимодействия в насы-

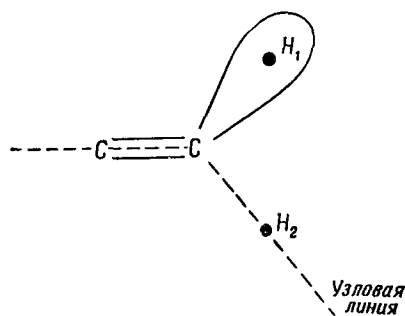


Рис. 69. Схематическое изображение тригональной связывающей орбиты C—H, обладающей узлом в том месте, где находится соседний протон, не участвующий в данной связи. Пунктиром обозначена узловая линия.

щенных шестичленных кольцах. Здесь константы спин-спинового взаимодействия аксиальных протонов, присоединенных к соседним атомам углерода, больше, чем все остальные. Аксиальные протоны находятся в *транс*-положении по отношению к связи C—C, в то время как все остальные — в *гош*-положении (рис. 70). Таким образом, в обоих случаях наибольшая константа спин-спинового взаимодействия соответствует максимальному расстоянию между протонами.

Третья особенность, имеющая общее значение, относится к константам спин-спинового взаимодействия протонов, присоединенных к атомам углерода ароматических колец. Одна из возможностей, детально исследованная Мак-Коннеллом [270], заключается в том, что их величина частично определяется взаимодействием через π -систему. Однако в рамках простейшего метода молекулярных орбит взаимодействие через π -электронную систему не дает прямого вклада в константу спин-спинового взаимодействия, поскольку все π -орбиты плоской молекулы имеют узлы в тех местах, где находятся протоны. Этот вклад отличен от нуля лишь при учете взаимодействия конфигураций. (Мак-Коннелл показал, что подобный эффект может объяснить сверхтонкую структуру свободных ароматических радикалов, в которых неспаренный электрон находится в π -системе [268].) Количественно, однако, соответствующая поправка в константе спин-спинового взаимодействия относительно мала. Так, Мак-

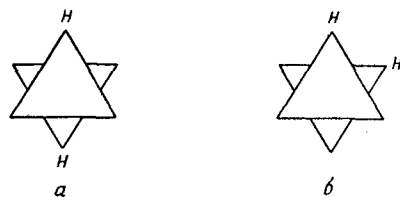


Рис. 70. Положение протонов относительно простой связи C—C.

а — *транс*-положение (аксиальное); б — *гош*-положение (аксиально-экваториальное и экваториально-экваториальное).

Коннелл установил [270], что при *орто*-положении протонов в бензоле она вносит вклад 0,80 гц. По-видимому, константа спин-спинового взаимодействия между *орто*-протонами определяется, главным образом, взаимодействием через σ -связи.

Экспериментальные данные не обнаруживают какой-либо заметной корреляции между константами спин-спинового взаимодействия и порядками π -связей в ароматических углеводородах. По-видимому, более важную роль играет размер кольца, к которому присоединены протоны. Константы взаимодействия между протонами, присоединенными к двум соседним атомам, увеличиваются от 1—4 гц для пятичленных колец до 5—9 гц и 10—13 гц для шести- и семичленных колец соответственно. Эта закономерность может быть обусловлена тем, что с увеличением внутреннего угла между связями в кольце соседние связи C—H располагаются ближе одна к другой. Последнее увеличивает перекрывание орбит (так же, как и при сближении атомов гелия), что и вызывает частичную делокализацию связей, приводящую к увеличению спин-спинового взаимодействия.

8.4. КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫЕ ЯДРА, ОТЛИЧНЫЕ ОТ ПРОТОНОВ

Вследствие большей роли дипольных (8-13) и орбитальных (8-16) магнитных взаимодействий электронов с ядрами, отличными от протона, теория спин-спинового взаимодействия между этими ядрами более сложна. Наиболее полное исследование произвел Мак-Коннел [267]. Он применил метод молекулярных орбит для детального анализа общих формул Рэмзи, разложив последние на отдельные члены, подобно тому как это было сделано ранее при исследовании контактного взаимодействия.

Орбитальные вклады можно приближенно оценить, воспользовавшись теорией электронного экранирования во внешнем поле [314а]. Дело в том, что электронные токи, индуцированные магнитным моментом какого-либо ядра, взаимодействуют с внешним магнитным полем точно так же, как магнитный момент ядра взаимодействует с токами, индуцированными внешним полем. Следовательно, полный орбитальный магнитный момент, индуцированный ядерным моментом μ , равен $-\sigma\mu$, где σ — постоянная экранирования. Если предположить, что токи, обуславливающие этот момент, в основном локализованы вблизи ядра (магнитный момент которого μ), то его влияние эквивалентно действию точечного диполя, вследствие чего в точке, где находится ядро, результирующий момент равен $(1 - \sigma)\mu$. Ясно, что если σ не зависит от направления, то это будет

приводить лишь к уменьшению эффективной величины μ , а взаимодействие с магнитным моментом другого ядра усреднится по углам вращения. Однако, когда экранирование *анизотропно*, результирующее спин-спиновое взаимодействие будет отлично от нуля. В работе [314a] найдено *

$$J_{NN'}^{(1)} = -\frac{1}{3} h^{-1} \gamma_N \gamma_{N'} \hbar^2 R^{-3} [\Delta\sigma (1 - 3 \cos^2 \theta) + \Delta\sigma' (1 - 3 \cos^2 \theta')], \quad (8-33)$$

где $\Delta\sigma$, $\Delta\sigma'$ — анизотропия экранирования, равная $\sigma'' - \sigma^\perp$ при аксиальной симметрии, а θ , θ' — углы между осями тензоров экранирования и линией, соединяющей ядра N и N' . Применение этой формулы для расчета констант взаимодействия в молекулах, содержащих атомы фтора (где $\Delta\sigma \approx 10^{-3}$), предполагает, что орбитальный вклад в константу мал и величина его, как обычно, положительна.

Мак-Коннелл [267] при помощи метода молекулярных орбит нашел вклад дипольного взаимодействия между ядрами и электронами. В этом приближении, согласно (8-13), получается

$$J_{NN'}^{(2)} = -h^{-1} (2\beta\hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \\ \times \left\{ \sum_{\alpha} [\psi_{\alpha}(s) | (3 \cos^2 \theta_{ss} - 1) r_{sN}^{-3} r_{sN'}^{-3} | \psi_{\alpha}(s)] - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha, \beta} [\psi_{\alpha}(s) \psi_{\beta}(t) | (3 \cos^2 \theta_{st} - 1) r_{sN}^{-3} r_{tN'}^{-3} | \psi_{\alpha}(t) \psi_{\beta}(s)] \right\}, \quad (8-34)$$

где ψ_{α} — молекулярная орбита, а θ_{st} — угол между векторами $\mathbf{r}_{sN}$ и $\mathbf{r}_{tN'}$. Первая сумма относится к одноэлектронной части взаимодействия, вторая — к двухэлектронной. Физически одноэлектронная часть возникает в результате того, что локальное возмущение электронного движения ядром N индуцирует магнитное поле, которое затем действует на ядро N' . В противоположность этому двухэлектронная часть возникает в результате воздействия магнитного поля ядра N на движение электрона того же самого атома N , что в свою очередь изменяет распределение электрона на другом атоме и в конечном счете действует на ядро N' . В этом случае возмущение передается через электронную систему. Мак-Коннелл [267] произвел оценку одноэлектронной части взаимодействия в четырехфтористом этилене (учитывая лишь π -электроны) и нашел, что она вносит значительный вклад. Вычисление двухэлектронной части затруднительно, поскольку достаточно точные молекулярные орбиты та-

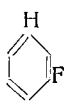
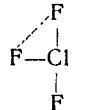
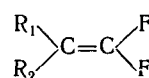
* Выражение, приведенное в [314a], отличается от формулы (8-33) множителем 2,

Таблица 29

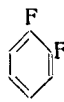
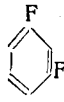
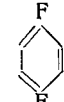
ХАРАКТЕРНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫЕ ЯДРА, ОТЛИЧНЫЕ ОТ ПРОТОНА

Группа	Молекула	Константа взаимодействия, гц	Ссылка на литературу
<i>Водород взаимодействует с атомом, с которым связан непосредственно</i>			
HB	B ₂ H ₆	125	304
HB	(CH ₃) ₂ PNBH ₃	93	419
HB (мостик)	B ₂ H ₆	43	304
HC	(C*H ₃) ₄ C	120	Табл. 52
	C ₆ H ₆	159	Табл. 52
	CHBr ₃	208	Табл. 52
HN ¹⁴	N ¹⁴ H ₃	46	309
HN ¹⁵	N ¹⁵ H ₃	64	309
HF	HF	615	430
HSi	C ₆ H ₅ SiH ₃	211	195
HP	(CH ₃) ₂ PNBH ₃	350	419
	PH ₃	183	166
<i>Водород взаимодействует с атомом, отделенным двумя связями</i>			
HCF	CH ₃ CH ₂ F	60	169
	Фторированные метаны	44—81	285
HCP	(CH ₃) ₂ PNBH ₃	12	419
HBP	(CH ₃) ₂ PNBH ₃	12	419
<i>Водород взаимодействует с атомом, удаленным более чем на две связи</i>			
HCCF	CH ₃ CH ₂ F	20	169
	CF ₂ X—CHYZ	6—15	125
	CF ₂ X—CH ₂ Y	4—29	422
HC=CF (цис)	HR ₁ C=CFR ₂	1—8	275
HC=CF (транс)	HR ₁ C=CFR ₂	12—40	275
	Фторбензол	6—10	161

Продолжение табл. 29

Группа	Молекула	Константа взаимодействия, гц	Ссылка на литературу
	Фторбензол	6—8	161
	Фторбензол	~ 2	161
Фтор взаимодействует с атомом, с которым связан непосредственно			
FC	CF ₃ COOH	275	166
FN	FNO ₂	113	307
FSi	(CH ₃) ₃ SiF	268	195
FP	PF ₃	1400	166
FSb	NaSb ¹²¹ F ₆	1940	354
Взаимодействие двух атомов фтора, разделенных двумя связями			
FCF	CF ₂ X—CHYZ	158	125
	Замещенные циклобутаны	190—224	331
	Замещенный циклопропан	157	331
FB ₂ F	B ₂ F ₅	76	166
FJF	JF ₅	84	166
	ClF ₃	~ 400	291
FSF	SF ₄	78	105a
		28—87	275

Продолжение табл. 29

Группа	Молекула	Константа взаимодействия, гц	Ссылка на литературу
Два взаимодействующих атома фтора разделены более, чем двумя связями			
FCCF	CF ₂ Br—CBr ₂ F	18	299
FCCCCF	(CF ₃) ₂ CHCF ₂ OCH ₃	11	297
FC=CF (цис)	R ₁ FC=CFR ₂	33—58	275
FC=CF (транс)	R ₁ FC=CFR ₂	115—124	275
	Дифторбензол	20	161
	Дифторбензол	2—4	161
	Дифторбензол	12—15	161

ких молекул неизвестны. То же самое можно сказать о расчете контактного взаимодействия, которое существенно зависит, в частности, от *s*-характера связывающих орбит.

О константах спин-спинового взаимодействия между атомами, отличными от атома водорода, известно много данных. Ряд характерных значений представлен в табл. 29. Знак, как обычно, не определен, но интересно отметить, что установлено различие в знаках двух констант спин-спинового взаимодействия H и F по крайней мере для одного из фторбензолов [161].

Г Л А В А

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

9-1. ВВЕДЕНИЕ

Как уже говорилось в гл. 3, скорость передачи энергии от системы ядерных спинов к другим степеням свободы определяет собой ширину линий в спектре ядерного магнитного резонанса в жидкостях. В этой главе будут рассмотрены более детально различные механизмы спин-решеточной релаксации.

Проще всего исследование ядер со спином $I = 1/2$, так как с таким спином связан только магнитный момент, и они, следовательно, взаимодействуют только с магнитными полями. Установление теплового равновесия спиновой системы с другими степенями свободы может осуществиться только через имеющиеся локальные магнитные поля. Существует несколько видов локальных магнитных полей, флуктуации которых вызываются молекулярным движением, из них главнейшие:

- 1) поля других магнитных ядер;
 - 2) поля неспаренных электронов;
 - 3) поля, обусловленные переменным электронным экранированием (внутри- и межмолекулярным) статического поля H_0 .
- Влияние этих факторов на релаксацию будет рассмотрено в следующем разделе.

Ядра со спином $I > 1/2$ обладают, однако, не только магнитным, но и электрическим квадрупольным моментом, который взаимодействует с переменными электрическими полями, связанными с другими степенями свободы, что ведет к дополнительному механизму релаксации — электрической релаксации. Она будет рассмотрена отдельно в разделе 9-3.

9-2. МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Прежде чем переходить к подробному изучению локальных магнитных полей, действующих на ядра, рассмотрим сначала общую задачу о вычислении вероятностей переходов между состояниями отдельного ядра, находящегося в магнитном поле, которое флуктуирует случайным образом. Переходы между энергетическими уровнями данного ядра, вызванные спин-ре-

шеточным взаимодействием, можно трактовать по аналогии с переходами под действием высокочастотного магнитного поля, лежащими в основе явления ядерного магнитного резонанса. Если статическое поле направлено по оси z , то магнитные поля осциллирующие с резонансной частотой

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (9-1)$$

и направленные по осям x и y , могут вызвать переходы. Флуктуирующее поле можно представить как результат наложения полей, осциллирующих с всевозможными частотами (ср. гармонический анализ шумов); при этом переходы будут вызываться компонентой поля, осциллирующей с частотой ν_0 . Отсюда следует, что интенсивность спин-решеточного взаимодействия определяется двумя факторами:

- 1) величиной локальных полей;
- 2) частотой флуктуаций локальных полей.

В этом разделе мы ограничимся рассмотрением только ядер со спином $I = 1/2$, в соответствии с чем нас будет интересовать вероятность только одного перехода. Переходы вызывают компоненты H'_x и H'_y флуктуирующего поля $\mathbf{H}'(t)$. Гамильтониан взаимодействия спина с флуктуирующим полем имеет вид:

$$\mathcal{H}' = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}'(t) \quad (9-2)$$

и его матричный элемент между состояниями с $I_z = -1/2$ и $I_z = 1/2$ равен

$$\begin{aligned} \langle -1/2 | \mathcal{H}' | 1/2 \rangle &= -\gamma \hbar [(-1/2 | I_x | 1/2) H'_x + (-1/2 | I_y | 1/2) H'_y] = \\ &= -1/2 \gamma \hbar [H'_x(t) + i H'_y(t)], \end{aligned} \quad (9-3)$$

Этот матричный элемент представляет собой случайную функцию времени со средним квадратом:

$$| \langle -1/2 | \mathcal{H}' | 1/2 \rangle |^2 = 1/4 \gamma^2 \hbar^2 (H_x'^2 + H_y'^2) = 1/2 \gamma^2 \hbar^2 H_x'^2. \quad (9-4)$$

Теория переходов под влиянием флуктуирующих возмущений такого типа изложена в приложении Б.

Для дальнейшего развития теории необходимы сведения о характере флуктуаций. При определенных условиях можно воспользоваться результатами теории броуновского движения, что и сделали Бломберген, Перселл и Паунд [59], на работе которых основана большая часть излагаемой теории. Флуктуации поля $\mathbf{H}'(t)$ вызваны вращательным и поступательным движением отдельных молекул, которое возмущается происходящими время от времени столкновениями. Основное условие применимости теории броуновского движения при данных обстоятель-

ствах заключается в том, чтобы за время, необходимое для поворота молекулы или ее перемещения на расстояние порядка молекулярных размеров, она испытала много столкновений. Теория броуновского движения, видимо, применима к большинству жидкостей (и действительно применяется в теории диэлектрической релаксации [113]). Однако она не применима к газам, где за время между столкновениями молекулы успевают совершить много оборотов.

Теория броуновского движения приводит к следующему распределению частот в спектре флуктуирующего поля:

$$K(\nu) \propto \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau_c^2}, \quad (9-5)$$

где τ_c — время, характеризующее случайный процесс, которое называется *временем корреляции*. Оно представляет собой время, за которое поле $\mathbf{H}'(t)$ «забывает» о своем предыдущем значении.

Подстановка матричного элемента (9-3) в формулу (Б-9) дает для вероятности перехода

$$W_{-1/2 \rightarrow 1/2} = \frac{\gamma^2 H_x^2 \tau_c}{1 + 4\pi^2\nu_0^2\tau_c^2}, \quad (9-6)$$

где ν_0 — ларморова частота (равная $\gamma H_0/2\pi$). Если время корреляции мало по сравнению с обратной величиной ларморовой частоты ν_0^{-1} , т. е. если за время одного оборота магнитного момента произойдет много флуктуаций, то знаменатель в правой части уравнения (9-6) будет равен единице. При этом время спин-решеточной релаксации будет определяться соотношением [ср. с уравнением (3-12)]

$$\frac{1}{T_1} = 2W_{-1/2 \rightarrow 1/2} = 2\gamma^2 H_x^2 \tau_c. \quad (9-7)$$

Следует заметить, что для флуктуирующих полей, не связанных с внешним полем H_0 , согласно формуле (9-7), время спин-решеточной релаксации не зависит от частоты ν_0 . Если флуктуирующее поле $\mathbf{H}'$ изотропно, то

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3}\gamma^2 \overline{H'^2} \tau_c. \quad (9-8)$$

Теперь мы применим эти формулы к различным типам локального магнитного поля $\mathbf{H}'$.

а. Релаксация, обусловленная дипольным взаимодействием магнитных ядер. Начнем с рассмотрения магнитных полей дру-

гих ядер. Эти поля можно разделить на внутримолекулярные (поля ядер той же молекулы) и межмолекулярные (поля ядер других молекул). Сначала рассмотрим внутримолекулярную релаксацию.

Если молекулу можно приближенно считать жесткой, т. е. считать междядерное расстояние b постоянным, то усреднение следует производить только по различным ориентациям молекулы. Теперь средний квадрат поля дипольного момента μ' на расстоянии b равен $2\mu'^2/b^6$. При квантовомеханическом расчете μ'^2 следует заменить на

$$\hbar^2 \gamma'^2 I(I+1),$$

где γ' — гиромагнитное отношение других ядер. Так как мы рассматриваем случай $I = 1/2$, то средний квадрат поля равен $3/2 \hbar^2 \gamma'^2/b^6$. Подстановка в основную формулу (9-8) дает

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\hbar^2 \gamma'^2 \tau_c}{b^6}. \quad (9-9)$$

Этот результат справедлив только для неодинаковых ядер ($\gamma \neq \gamma'$). Если ядра одинаковы, то изложенные выше простые рассуждения уже не ведут к правильному результату. Более строгий вывод, основанный на совместном рассмотрении волновых функций обоих ядер, дает

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3/2 \hbar^2 \gamma^2 \tau_c}{b^6}. \quad (9-10)$$

Эту формулу вывели Кубо и Томита [227], а также Соломон [429]**, исправившие несколько формулу, первоначально полученную Бломбергенем, Перселлом и Паундом [59]. Соломон [429] дал также более строгий вывод формулы (9-9) для разных ядер.

Теперь остается только определить время корреляции вращательного движения молекулы жидкости. Это сделали Бломберген, Перселл и Паунд [59], воспользовавшись теорией дисперсии диэлектрической постоянной Дебая [113]. Теория основана на модели сферы, вращающейся в вязкой жидкости. Она дает

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}, \quad (9-11)$$

* Радиальная и тангенциальная компоненты поля равны соответственно $(2\mu' \cos \theta)/b^3$ и $(\mu' \sin \theta)/b^3$. Следовательно, для среднего квадрата поля имеем:

$$\frac{(4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \mu'^2}{b^6} = \frac{2\mu'^2}{b^6}.$$

** См. также работы И. В. Александрова [493], Г. В. Скроцкого и А. А. Кокина [494] и Н. Н. Корста [495]. — Прим. ред.

где η — коэффициент вязкости и a — радиус сферы. Подстановка (9-11) в (9-10) приводит к окончательной формуле для внутримолекулярного вклада в величину $1/T_1$:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{внутр}} = \frac{2\pi\eta a^3 \hbar^2 \gamma^4}{b^6 kT}. \quad (9-12)$$

Бломберген, Перселл и Паунд применили свою теорию к воде при 20° ($\eta = 0,01$ нз), положив $a = b = 1,5 \cdot 10^{-8}$ см. При этом получается $\tau_c = 0,35 \cdot 10^{11}$ сек и $(1/T_1)_{\text{внутр}} = 0,26$ сек $^{-1}$.

Межмолекулярный вклад в T_1 , т. е. вклад, вызванный действием полей и ядер других молекул, эти авторы связывают с процессами диффузии. Для определенности мы примем, что в каждой молекуле имеется два магнитных ядра, вследствие чего результат можно будет применить к воде. Рассмотрим ядра, расстояния которых от центральной молекулы лежат в интервале между r и $(r + dr)$. После усреднения по всем направлениям вклад таких молекул становится равным $(\frac{3}{2}\hbar^2\gamma^4/b^6)\tau_c$; τ_c приравнивается времени, необходимому для того, чтобы молекула продиффундировала на расстояние r . Учитывая, что движутся обе молекулы, можно написать $\tau_c = r^2/12D$, где D — коэффициент диффузии. Окончательный результат получим, интегрируя по всему пространству вне сферы радиуса $r = 2a$, равному расстоянию между двумя соприкасающимися сферами, и умножая на число ядер в единице объема $2N_0$ (N_0 — число молекул в единице объема), что дает **

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{меж}} = 2N_0 \int_{2a}^{\infty} \frac{\frac{3}{2}\hbar^2\gamma^4}{r^6} \frac{r^2}{12D} 4\pi r^2 dr = \frac{\pi N_0 \hbar^2 \gamma^4}{2Da}. \quad (9-13)$$

Коэффициент диффузии D может быть связан с коэффициентом вязкости соотношением Стокса — Эйнштейна $D = kT/6\pi\eta a$, что окончательно приводит к следующему результату:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{меж}} = \frac{3\pi^2\gamma^4\hbar^2\eta N_0}{kT}. \quad (9-14)$$

Подстановка тех же самых численных значений дает для межмолекулярного вклада $0,15$ сек $^{-1}$. Складывая оба члена, получим $1/T_1 = 0,4$ сек $^{-1}$, или $T_1 = 2,5$ сек, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением, лежащим между 2 и 3 сек [59]. Так как принятая модель очень груба, то полученное

* Численные значения несколько отличаются от полученных в работе [59] по причине упомянутого выше изменения в формулах.

** Более точный расчет межмолекулярного вклада см. в работе Г. В. Скроцкого и А. А. Кокина [490]. — Прим. перев.

довольно близкое совпадение отчасти случайно; однако совпадение по порядку величины подтверждает правильность принятого механизма релаксации.

Полученные результаты для внутри- и межмолекулярного вклада в $1/T_1$ легко распространить на системы со многими ядрами. Для времени релаксации i -го ядра Гутковский и Воснер [173] получили обобщенные выражения, близкие по форме к следующим:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{внутр}} = \frac{2\pi\hbar^2\gamma_i^2\eta a^3}{3kT} \left(3\gamma_i^2 \sum_j r_{ij}^{-6} + 2 \sum_j^* \gamma_j^2 r_{ij}^{-6} \right), \quad (9-15)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{меж}} = \frac{\pi^2\hbar^2\gamma_i^2\eta N_0 a}{kT} \left(3\gamma_i^2 \sum_j \frac{1}{r_{ij}^0} + 2 \sum_j^* \gamma_j^2 \frac{1}{r_{ij}^0} \right). \quad (9-16)$$

Здесь $\sum_j$ означает суммирование по всем ядрам того же вида, что и ядро i , а $\sum_j^*$ — суммирование по всем остальным ядрам.

В формуле (9-15) суммирование распространяется по ядрам той молекулы, в которую входит ядро i , а в формуле (9-16) — по ядрам соседних молекул; величина $1/r_{ij}^0$ есть среднее значение $1/r_{ij}$ для двух соприкасающихся молекул. При грубой оценке все величины $1/r_{ij}$ можно заменить на $2a$. Расстояние a можно оценить из молекулярного объема.

6. Измерения спин-решеточной релаксации, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием. Согласно теории Бломбергера, Перселла и Паунда [59], внутри- и межмолекулярный вклады в обратное время спин-решеточной релаксации $1/T_1$ пропорциональны отношению коэффициента вязкости к температуре η/T . С целью проверки этого авторы поставили ряд опытов.

На рис. 71 приведены в логарифмическом масштабе значения времени спин-решеточной релаксации при различных температурах. Экспериментальные точки ложатся на прямую с наклоном — 1; это значит, что $1/T_1$ действительно пропорционально

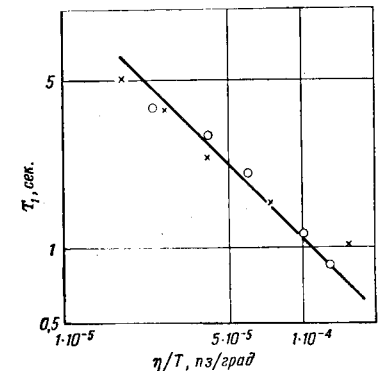


Рис. 71. Время релаксации магнитного момента протонов в этиловом спирте, измеренное на частотах 29 и 48 Мгц (Бломберген, Перселл и Паунд [59]).
× — при 29 Мгц; ○ — при 48 Мгц.

η/T . Измерения на двух различных частотах подтверждают, что $1/T_1$, в согласии с теорией, не зависит от ларморовой частоты.

В экспериментах с глицерином доступен больший интервал изменения η/T как функции от температуры. При понижении температуры вязкость возрастает, а время релаксации, согласно формулам (9-12) и (9-14), уменьшается. В глицерине можно достигнуть стадии, на которой время корреляции увеличится настолько, что станет сравнимым с периодом ларморовой прецессии. Соответствующая компонента Фурье флуктуаций при этом достигнет максимума, а затем начнет убывать. Соответственно, время спин-решеточной релаксации проходит через минимум, а затем при дальнейшем возрастании вязкости начинает снова увеличиваться. Согласно формуле (9-5), положение минимума определяется частотой ν_0 . Эксперименты [59] подтверждают все эти предсказания теории.

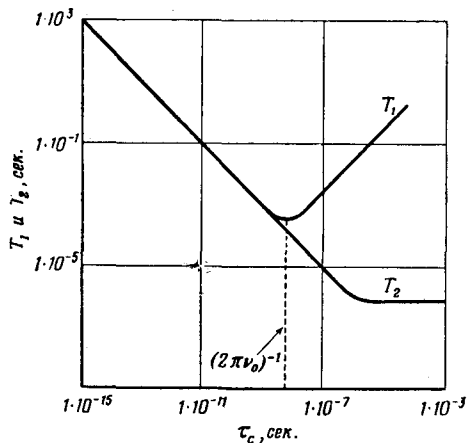


Рис. 72. Схематическое изображение зависимости времени релаксации от времени корреляции τ_c (Бломберген, Перселл и Паунд [59]).

Можно заметить, что условие $\tau_c \ll \nu_0^{-1}$ представляет собой также условие равенства поперечного и продольного времен релаксации. Когда τ_c становится больше критического значения $(2\pi\nu_0)^{-1}$, т. е. когда частота флуктуаций становится меньше частоты ларморовой прецессии, то спин-решеточная релаксация снова становится менее эффективной и T_1 возрастает. В то же время T_2 продолжает убывать и в конце концов достигает предельного значения, которое определяет собой диполь-дипольное уширение линии ядерного резонанса неподвижных молекул в твердом теле. Это иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 72. Однако физические условия в большинстве жидкостей и газов соответствуют крайней левой части схемы, хотя некоторые процессы обмена, происходящие с малой частотой, могут изменить эти условия (гл. 10). С полной теорией времен релаксации во всем интервале читатель может познакомиться в статье Кубо и Томита [227].

Бенедек и Перселл [36] исследовали предсказанную теорией обратную пропорциональность между временем релаксации T_1

и коэффициентом вязкости η , проведя ряд экспериментов с жидкостями под давлением. На рис. 73 показаны типичные данные для *n*-гексана. Оказалось, что вязкость растет быстрее, вследствие чего произведение $T_1\eta$ увеличивается при возрастании давления. Например, вязкость *n*-гексана увеличивается в 30 раз при возрастании давления до 8000 кг/см², в то время как T_1

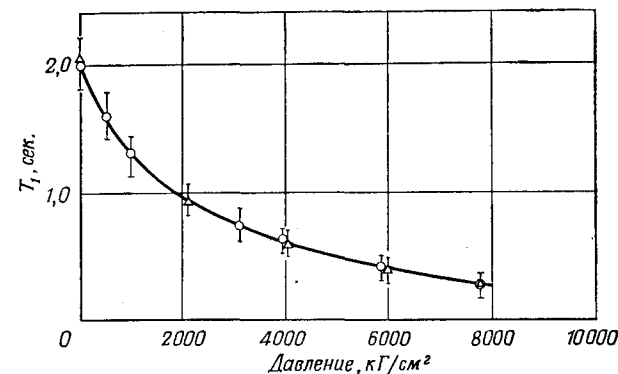


Рис. 73. Зависимость времени спин-решеточной релаксации в *n*-гексане от давления (Бенедек и Перселл [36]). Кружки изображают значения, полученные при повышении давления, треугольники — при понижении. Температура 28°.

уменьшается только в 6 раз. Другие жидкости ведут себя аналогичным образом*.

Бенедек и Перселл объясняют это противоречие между теорией и экспериментом различием в поведении внутри- и межмолекулярного вкладов в спин-решеточную релаксацию. Теория связывает межмолекулярный вклад с коэффициентом самодиффузии D [формула (9-13)] и через него с вязкостью посредством соотношения Стокса — Эйнштейна. Однако исследования самого коэффициента диффузии показали, что в согласии с формулой Стокса — Эйнштейна произведение $D\eta$ остается приблизительно постоянным при изменении давления. Расхождение, следовательно, связано с неточностью формулы (9-12) для внутримолекулярного вклада. Из нее вытекает, что время корреляции *вращательного движения* τ_c пропорционально вязкости. Так как это предположение оказывается справедливым при изменении температуры при постоянном давлении, то весьма вероятно, что

* Недавние более тщательные опыты с жидкостями, из которых удалялись растворенные газы [491], показали, что такое поведение наблюдается не для всех жидкостей. У некоторых произведение ηT_1 мало меняется при изменении давления, иногда даже уменьшается. — Прим. перев.

уменьшение свободного объема жидкости при сжатии сильнее ограничивает свободу перемещений молекулы, чем свободу ее вращения. В результате внутримолекулярный вклад в спин-решеточную релаксацию убывает не так быстро, как межмолекулярный. И так как внутримолекулярный вклад вообще больше, то T_1 убывает медленнее, чем это предсказывает теория Бломбергена, Перселла и Паунда.

В табл. 30 представлен ряд результатов измерения времени спин-решеточной релаксации протонов. Интересно отметить, что

Таблица 30

ВРЕМЯ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ

Соединение	T_1 , сек	Температура, °C	Ссылка на литературу
Вода	$3,6 \pm 0,2$		91
Этиловый спирт	2,2	20	59
Уксусная кислота	2,4	20	59
Серная кислота	0,7	20	59
Глицерин	0,023	20	59
n-Пентан	4,3	27	36
n-Гексан	2,0	28	36
Йодистый метил	3,8	29	36
Бензол	19,3	25	300
Бензол (в присутствии воздуха) . .	2,7		142
Бензол в CS_2 (11%)	60	25	300
Толуол (ароматические протоны) . .	16	25	300
Толуол (протоны группы CH_3) . . .	9	25	300

в некоторых соединениях времена релаксации химически неэквивалентных протонов одной молекулы оказываются различными. Возможность этого предполагали Верц, Джэйн и Батдорф [461] и Недербрагт и Рейли [300]. Последние провели ряд измерений T_1 алифатических и ароматических протонов в некоторых метилированных бензолах. Малые значения T_1 для бензола в присутствии воздуха объясняются влиянием растворенного кислорода, что сильно влияет на релаксацию. Этот эффект будет обсужден в следующем разделе. Большое значение T_1 в разбавленном растворе бензола в CS_2 (CS_2 содержит очень мало магнитных ядер) указывает на большую роль межмолекулярного вклада в спин-решеточную релаксацию чистого бензола.

в. Релаксация, вызванная парамагнитными примесями. Другой важный механизм спин-решеточной релаксации связан с дей-

ствием магнитных полей неспаренных электронов, имеющих в парамагнитных веществах. Блох, Хансен и Паккард [54] первыми наблюдали существенное уменьшение времени спин-решеточной релаксации при повышении концентрации парамагнитных ионов в воде. В дальнейшем Бломберген, Перселл и Паунд [59] рассмотрели этот эффект и разработали теорию, сходную с теорией диполь-дипольной релаксации ядер. Релаксация объясняется микроброуновским движением молекул воды в поле иона, вследствие чего единственное различие в теоретических формулах заключается в замене среднего квадрата ядерного момента $\frac{3}{4}\gamma^2\hbar^2$ на средний квадрат эффективного магнитного момента неспаренного электрона $\mu_{эф}^2$. Таким образом, пользуясь формулой (9-14) для вклада указанного механизма релаксации в $1/T_1$, находим *:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi^2\gamma^2\eta N_p \mu_{эф}^2}{kT}, \quad (9-17)$$

где N_p — число парамагнитных молекул или ионов в кубическом сантиметре. При всех концентрациях, за исключением только очень малых, этот механизм значительно эффективнее механизма ядерной диполь-дипольной релаксации, потому что магнитный момент неспаренного электрона на три порядка превышает магнитный момент ядра.

Протонное время релаксации в ионном растворе, согласно соотношению (9-17), обратно пропорционально концентрации ионов и квадрату магнитного момента $\mu_{эф}^2$. Первое подтверждается (за исключением некоторых отклонений при малых концентрациях) измерениями зависимости T_1 от концентрации. Эта зависимость для нескольких сортов ионов показана на рис. 74.

Пропорциональность между T_1^{-1} и $\mu_{эф}^2$ проверяется сравнением с данными магнитной восприимчивости, которые позволяют

* Численный множитель снова отличается от значения, полученного в работе [59].

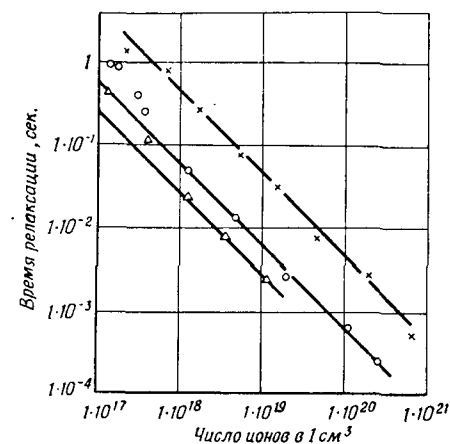


Рис. 74. Время релаксации T_1 в растворах парамагнитных ионов, измеренное на частоте 29 Мгц (Бломберген, Перселл и Паунд [59]).

× — Cu^{++} ; ○ — Fe^{3+} ; △ — Er^{3+} .

непосредственно определить эффективный момент. Вместо того чтобы находить коэффициент пропорциональности из данных по вязкости, Бломберген, Перселл и Паунд произвольно приняли такое значение константы, чтобы значение $\mu_{\text{эф}}$ для Cu^{++} было равно 2,0 магнетона Бора, что приблизительно совпадает со значением, полученным из данных для восприимчивости. Приняв для других ионов это же значение коэффициента пропорциональности, можно из данных о времени ядерной релаксации определить для них значения $\mu_{\text{эф}}$ и затем сравнить последние с теми, которые получаются из восприимчивости. Следует подчеркнуть, что пользование формулой (9-17) нельзя считать хорошим независимым методом определения $\mu_{\text{эф}}$; цель здесь заключается только в проверке предсказанной пропорциональности. Полученные таким образом данные приведены в табл. 31, в которую включены также результаты более поздних работ. В таблице указаны также соответствующие электронные конфигурации основного состояния свободных ионов.

Как следует из табл. 31, имеются существенные отклонения от предсказанной теорией пропорциональности. Такие ионы, как Co^{++} и большинство редкоземельных элементов, недостаточно сильно уменьшают значения T_1 . Отклонения от пропорциональности можно качественно объяснить, заметив, что при выводе формулы (9-15) предполагалась неизменность ориентации каждого электронного момента в процессе диффузии, приводящей к ядерной релаксации. Это верно, пока время спин-решеточной релаксации электронного спина велико по сравнению с диффузионным временем корреляции. Если же, наоборот, направление электронного спина быстро меняется, то и создаваемое им магнитное поле, действующее на соседний протон, будет быстро флуктуировать. При этом, следовательно, в формуле (9-8) время корреляции τ_c надо заменить на время электронной спин-решеточной релаксации τ_s , и время протонной спин-решеточной релаксации возрастет.

Для тех ионов из табл. 31, которые сравнительно мало влияют на время протонной спин-решеточной релаксации, следует ожидать малых времен электронной спин-решеточной релаксации; это означает, что для таких ионов электронный спин тесно связан с движением молекулярного остова. В октаэдрическом поле шести молекул воды ионы Fe^{++} и Co^{++} , относящиеся к первой переходной группе, имеют орбитальное вырождение, вследствие чего спин-орбитальное взаимодействие и искажение гидратной оболочки приводят к быстрой релаксации спина электронов. В то же время ионы Fe^{3+} и Mn^{++} обладают наполовину заполненными оболочками и находятся в состоянии 6S . Поле соседних молекул воды не может вызвать в них расщепления уровней,

Таблица 31

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДАННЫХ О ВРЕМЕНАХ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ И О МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Ион	Основное состояние	$\mu_{\text{эф}}$ (из T_1) в магнетонах Бора	$\mu_{\text{эф}}$ (из вос- приимчивости) в магнетонах Бора	Ссылка на литературу
Cr^{3+}	$3d^3 {}^4D_0$	4,1	3,8	59
		4,8		98
		5,6		289
Mn^{++}	$3d^5 {}^6S$	6,1	5,9	98
		5,7		289
Fe^{3+}	$3d^5 {}^6S$	5,5	5,9	59
		5,6		98
		6,4		289
Fe^{++}	$3d^6 {}^5D_4$	1,5	5,3	98
Co^{++}	$3d^7 {}^4F_{9/2}$	1,1		59
		0,89		98
		1,0		289
Ni^{++}	$3d^8 {}^3F_4$	1,8	3,2	59
		1,4		98
		2,1		289
Cu^{++}	$3d^9 {}^2D_{3/2}$	2,0 ^{a)}	2,0	
Ce^{3+}	$4f^1 {}^2F_{5/2}$	0,35	2,1	98
Pr^{3+}	$4f^2 {}^3H_4$	0,38	3,4	98
Nd^{3+}	$4f^3 {}^4I_{3/2}$	0,35	3,5	98
Sm^{3+}	$4f^5 {}^6H_{5/2}$	0,30	1,6	98
Eu^{3+}	$4f^6 {}^7H_0$	0,20	3,9	98
Eu^{++}	$4f^7 {}^8S$	3,0	7,9	98
Gd^{3+}	$4f^7 {}^8S$	10,8	7,9	98
Tb^{3+}	$4f^8 {}^7F_6$	1,95	9,8	98
Dy^{3+}	$4f^9 {}^6H_{15/2}$	1,47	10,9	98
Er^{3+}	$4f^{11} {}^4I_{15/2}$	1,75	9,5	98
Yb^{3+}	$4f^{13} {}^2F_{5/2}$	0,50	4,5	98

a) Принято в качестве эталона

и спин-орбитальное воздействие будет относительно слабым. Это означает, что ориентация электронного спина слабо связана с окружением и эти ионы эффективнее осуществляют релаксацию спина протонов. Аналогичные рассуждения применимы к иону Cr^{3+} , так как спин-гамильтониан его электронов приблизительно изотропен [2].

Ионы Eu^{2+} и Gd^{3+} из группы редкоземельных элементов имеют наполовину заполненные оболочки (f^7) и наиболее эффективны, так как свободные ионы находятся в S -состоянии. Из приведенных ионов наименее эффективен (по отношению к восприимчивости) Eu^{3+} . Известно, что этот ион обладает аномальной восприимчивостью [445], причем свободный ион в основном состоянии не обладает результирующим моментом.

Время спин-решеточной релаксации протонов в водных растворах ряда комплексов трехзарядного иона хрома измерялось в работе Моргана, Нолле, Халла и Мерфи [289]. Найдено, что ионы CrF_6^{3-} , $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ не так эффективны, как $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Величина произведения $N_{\text{ион}} T_1$ изменяется от $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ сек} \cdot \text{моль/литр}$ для CrF_6^{3-} до $20,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек} \cdot \text{моль/литр}$ для $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, в то время как для $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, она равна $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ сек} \cdot \text{моль/литр}$. Это уменьшение эффективности связано, вероятно, с уменьшением расстояния между протонами и неспаренными электронами гидратированного иона. [В растворе $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ может происходить обмен между протонами гидратной оболочки и другими молекулами воды *.]

Относительно небольшое число работ было посвящено влиянию на релаксацию неионных парамагнитных веществ. Пожалуй, наибольший интерес представляет собой молекула кислорода, который в малых концентрациях содержится во многих веществах. Кьяротти и Джулотто [91] исследовали влияние растворенного кислорода на протонное время релаксации в воде и нашли, что $\mu_{\text{эф}} = 1,2$ магнетона Бора, в то время как $\mu_{\text{эф}}$ из данных по восприимчивости равно 2,8 магнетона Бора. Это значит, что электронная релаксация может здесь играть значительную роль **.

Ривкинд [384] привел несколько фактов, указывающих на недостаточность теории, основанной на броуновском движении молекул H_2O . Он измерял время протонной релаксации в растворах парамагнитных ионов в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ и нашел, что оно увеличивается в 10 раз, когда концентрация D_2O возрастает

* Исследованию релаксации ионных парамагнитных солей посвящены также работы Б. М. Козырева и А. И. Ривкинды [492]. — Прим. ред.

** Об индикации радикалов при помощи спектров ЯМР см. [501]. — Прим. ред.

до 90%. Такое значительное увеличение нельзя объяснить только изменением вязкости. Ривкинд высказал мысль, что движение протонов в окрестности парамагнитного иона определяется в основном протонным обменом в водородных связях, а не движением молекул. Присутствие тяжелой воды резко уменьшает такой обмен. Во всяком случае, молекулы воды в первой гидратной оболочке, по всей вероятности, жестко связаны и не могут принимать участия в броуновском движении, на учете которого основан вывод формулы (9-17).

Бломберген [55] указал на возможность другого механизма спин-решеточной релаксации протонов. Дело в том, что волновая функция неспаренного электрона или неспаренных электронов не равна нулю в точках, где находятся протоны. Отсюда следует, что в гамильтониане есть член типа $A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, где A — постоянная и $\mathbf{S}$ — оператор спина электрона. Это взаимодействие приводит к появлению сверхтонкой структуры в спектрах электронного парамагнитного резонанса; оно обуславливает также появление магнитного поля, действующего на протоны и флуктуирующего со временем корреляции (τ_s , равным времени электронной спин-решеточной релаксации (τ_s , обычно меньше времени пребывания протона вблизи иона)). Если τ_s достаточно велико, то основную роль играют низкочастотные осцилляции этого поля, которые дают вклад не в продольное время релаксации T_1 [55], а в поперечное T_2 . При этом отношение T_1/T_2 может стать больше единицы. Это явление наблюдали Зиммерман [473] и Лаукен и Шлютер [234] в растворах Mn^{2+} и Gd^{3+} . Оба эти иона имеют наполовину заполненную оболочку в S -состоянии (табл. 31), вследствие чего для них следует ожидать, что τ_s велико. Для иона Mn^{2+} оно равно $3 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$ (время достаточно большое, чтобы можно было наблюдать электронный парамагнитный резонанс), в то время как обычные значения имеют порядок $10^{-11} - 10^{-12} \text{ сек}$. Бломберген показал, что результат теоретического расчета T_1/T_2 по порядку величины согласуется с экспериментальным значением, которое для Mn^{2+} равно 7,1. При очень малом внешнем поле этот механизм дает вклад и в T_1 , вследствие чего в конечном счете снова $T_1 = T_2$. Это явление наблюдал Блум [60].

Эффект Оверхаузера. Оверхаузер [310] открыл явление поляризации ядер, механизм которого тесно связан с механизмом ядерной спин-решеточной релаксации, обусловленной неспаренными электронами *. Согласно Оверхаузеру, в тех случаях, когда ядерная спин-решеточная релаксация обусловлена в основном взаимодействием типа $A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, насыщение в электронном

* Об эффекте Оверхаузера см. обзор Г. Р. Хуцишвили [497]. — Прим. ред.

резонансе должно приводить к увеличению ядерной поляризации. Это предсказание первоначально относилось к металлам, но в принципе эффект Оверхаузера может наблюдаться и в других парамагнитных веществах.

Эффект Оверхаузера легче всего объяснить при помощи рис. 75, на котором изображены уровни энергии в магнитном поле одного неспаренного электрона и одного ядра со спином $1/2$. (Следует заметить, что гиромангнитное отношение электрона отрицательно. Это значит, что состояние с $S_z = 1/2$ лежит выше состояния с $S_z = -1/2$.) Малое возмущение $A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ действует двояким образом.

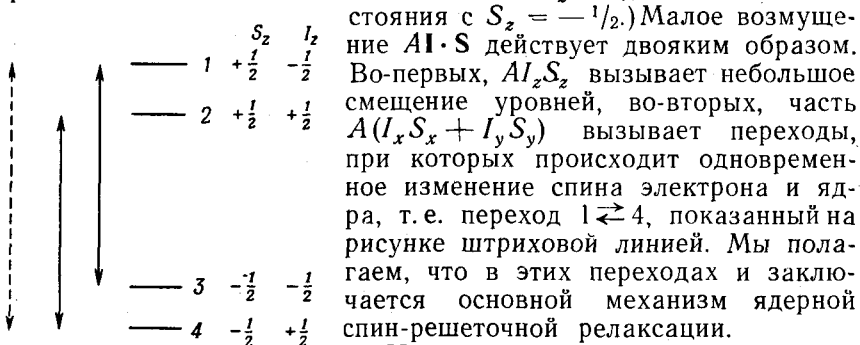


Рис. 75. Уровни энергии электрона и ядра в магнитном поле. Сплошные линии изображают электронные переходы, штриховая — переход, ведущий к ядерной релаксации.

Во-первых, $A I_z S_z$ вызывает небольшое смещение уровней, во-вторых, часть $A(I_x S_x + I_y S_y)$ вызывает переходы, при которых происходит одновременное изменение спина электрона и ядра, т.е. переход $1 \leftrightarrow 4$, показанный на рисунке штриховой линией. Мы полагаем, что в этих переходах и заключается основной механизм ядерной спин-решеточной релаксации.

Насыщение электронного резонанса приводит к выравниванию заселенностей уровней, соединенных сплошными линиями. Пусть p_1, p_2, p_3, p_4 — числа заполнения уровней, тогда при насыщении

$$p_1 = p_3, \quad p_2 = p_4. \quad (9-18)$$

Однако насыщение не влияет на переход $1 \leftrightarrow 4$, так что отношение чисел заполнения уровней 1 и 4 соответствует тепловому равновесию:

$$\frac{p_1}{p_4} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (9-19)$$

где ΔE — разность энергий между высшим и низшим состояниями. Комбинируя (9-18) и (9-19), получим, что отношение числа ядерных спинов, направленных по полю и против поля, равно

$$\frac{p_1 + p_3}{p_2 + p_4} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (9-20)$$

Так как энергия ΔE , определяемая в основном электронным магнитным моментом, много больше расщепления ядерных зеемановских уровней, то поляризация ядер резко увеличивается. В металлах этот эффект наблюдали Карвер и Сликтер [88], а в

органических свободных радикалах — Бельерс, Ван-дер-Кинт и Ван-Виринген [34].

г. Релаксация, вызванная анизотропией электронного экранирования. Гутовский и Воснер [173] и Мак-Коннел и Холм [272] указали на еще один возможный механизм спин-решеточной релаксации. Если экранирование электронами анизотропно, то вторичное поле электронных токов, вообще говоря, не параллельно приложенному полю, и, следовательно, имеется компонента в перпендикулярном направлении. При вращении молекулы эта компонента будет осциллировать и может вызывать переходы между состояниями ядерного спина. В отличие от механизмов, обсуждавшихся до сих пор, данный механизм требует присутствия внешнего поля H_0 и приводит к зависимости времени спин-решеточной релаксации от величины H_0 даже при малых временах корреляции τ_c .

Как уже указывалось в гл. 7, электронное экранирование фактически характеризуется тензором σ , вследствие чего поле, действующее на ядро, равно

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 - \sigma \cdot \mathbf{H}_0, \quad (9-21)$$

где $\mathbf{H}_0$ — приложенное поле. Если $\mathbf{H}_0$ направлено по оси z , то для x -компоненты $\mathbf{H}$ имеем

$$H_x = -\sigma_{xz} H_0. \quad (9-22)$$

Чтобы применить общую теорию, развитую в начале этого раздела [формула (9-6)], необходимо знать средний квадрат $\sigma_{xz}^2 H_0^2$. Время корреляции будет таким же, как и в случае внутримолекулярной релаксации. Средний квадрат σ_{xz}^2 , усредненный по всем ориентациям, можно выразить через $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ — главные значения тензора σ . Таким образом, согласно правилам тензорного исчисления,

$$H_0^2 \overline{\sigma_{xz}^2} = \frac{1}{15} H_0^2 (\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2 - \sigma_{22}\sigma_{33} - \sigma_{33}\sigma_{11} - \sigma_{11}\sigma_{22}). \quad (9-23)$$

Подстановка (9-23) в (9-6) дает выражение для T_1 . Предположив, что время корреляции τ_c мало и тензор σ обладает аксиальной симметрией, получим формулу Мак-Коннела и Холма [272]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \gamma^2 H_0^2 (\Delta\sigma)^2 \tau_c, \quad (9-24)$$

где $\Delta\sigma$ — разность между значениями σ вдоль оси симметрии и в перпендикулярном направлении. Таким образом, анизотропия экранирования дает вклад в $1/T_1$, пропорциональный H_0^2 .

Мак-Коннел и Холм [272] в обоснование предложенного механизма привели ряд данных по релаксации магнитного

момента ядер C^{13} . Они нашли, что экспериментальное значение T_1 для $C^{13}S_2$ меньше, чем для $C^{13}Cl_4$ (исследовались необогащенные образцы). Так как концентрация магнитных ядер очень мала, то диполь-дипольный механизм не может объяснить наблюдаемого различия. По причине тетраэдрической симметрии тензор σ для $C^{13}Cl_4$ должен быть изотропным. Таким образом, разницу во временах релаксации можно объяснить влиянием анизотропии σ в молекуле $C^{13}S_2$.

Гутовский и Воснер [173] предприняли количественное исследование зависимости T_1 от напряженности внешнего поля H_0 . Они измеряли времена спин-решеточной релаксации протонов и ядер фтора в CH_2FCl , CHF_2Cl , $CHFC l_2$ и в 1,3,5-трифторбензоле на частотах 20 и 26,5 МГц. Строение этих соединений таково, что согласно формулам, учитывающим прямое диполь-дипольное взаимодействие, значения $1/T_1$ для них должны быть приблизительно одинаковыми. На самом же деле оказалось, что T_1 для ядер фтора значительно меньше, чем для протонов, и уменьшается при возрастании напряженности H_0 , как и должно быть, когда анизотропия экранирования дает вклад в релаксацию. При помощи своих данных, пользуясь формулой (9-24) и теоретическими выражениями для вклада диполь-дипольного взаимодействия, Гутовский и Воснер оценили величину анизотропии постоянной экранирования в случае 1,3,5-трифторбензола. Они нашли, что $\Delta\sigma = 7,5 \cdot 10^{-4}$. Это значение удовлетворительно согласуется с результатом теории электронного экранирования (гл. 7). Данные для фреонов также дают близкое значение анизотропии, в то время как величина отношения T_{1H}/T_{1F} , экстраполированная к нулевому значению поля, не согласуется с результатом расчета по формулам диполь-дипольного взаимодействия.

9-3. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Спин-решеточная релаксация, обусловленная взаимодействием квадрупольного момента ядра с флуктуирующим градиентом электрического поля, возможна только для ядер со спином $I \geq 1$. Прежде чем перейти к теории этого явления, необходимо обобщить выражение, связывающее T_1 и вероятности перехода, данное в разделе 3-2 для ядер с $I = 1/2$. Это будет сделано лишь для ядра со спином $I = 1$, которое может находиться только в трех состояниях.

Индексами $+$, 0 , $-$ будем обозначать соответственно состояния с $I = 1, 0$ и -1 . Уровни энергии этих состояний равны

— $\gamma\hbar H_0$, 0 и $\gamma\hbar H_0$, где H_0 — напряженность внешнего поля. Вероятности шести переходов будем обозначать символами вида $W_{0 \rightarrow +}$. Заселенности состояний n_+ , n_0 , n_- связаны уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{dn_+}{dt} &= -n_+(W_{+ \rightarrow 0} + W_{+ \rightarrow -}) + n_0 W_{0 \rightarrow +} + n_- W_{- \rightarrow +}, \\ \frac{dn_-}{dt} &= n_+ W_{+ \rightarrow -} + n_0 W_{0 \rightarrow -} - n_-(W_{- \rightarrow 0} + W_{- \rightarrow +}). \end{aligned} \quad (9-25)$$

Предположив, что n_0 всегда равно среднему из n_+ и n_- , вероятности W можно найти при помощи принципа детального равновесия [ср. уравнение (3-8)]. Результирующий магнитный момент пропорционален разности $(n_+ - n_-)$. Уравнение для этой величины (в слабом поле H_0) получим, вычитая второе из уравнений (9-25) из первого:

$$\frac{d}{dt}(n_+ - n_-) = -\frac{1}{T_1} [(n_+ - n_-) - (n_+ - n_-)_{\text{равн}}], \quad (9-26)$$

где время спин-решеточной релаксации T_1 определяется формулой

$$\frac{1}{T_1} = W_1 + 2W_2. \quad (9-27)$$

Здесь W_1 — среднее значение вероятностей одноквантовых переходов: $W_{0 \rightarrow +}$, $W_{0 \rightarrow -}$, $W_{+ \rightarrow 0}$, $W_{- \rightarrow 0}$, которые в случае малых полей приблизительно одинаковы, и W_2 — средняя вероятность двухквантовых переходов $W_{+ \rightarrow -}$, $W_{- \rightarrow +}$. Формула (9-27) представляет собой искомое обобщение формулы (3-12).

При расчете вероятностей одно- и двухквантовых переходов необходимо исходить из гамильтониана взаимодействия квадрупольного момента с электрическим полем. Мы будем следовать обозначениям, которые применил Паунд [343] в своей работе по чисто квадрупольной спектроскопии. Как квадрупольный момент Q , так и градиент электрического поля ∇E суть тензоры второго ранга; энергию их взаимодействия можно записать в форме

$$F = Q \cdot \nabla E = \sum_{p=-2}^2 (-1)^p Q_p (\nabla E)_{-p}, \quad (9-28)$$

где $(\nabla E)_p$ — комплексные компоненты градиента поля, определяемые соотношениями:

$$\begin{aligned} (\nabla E)_0 &= -1/2 \frac{\partial E_z}{\partial z}, \\ (\nabla E)_{\pm 1} &= \pm 6^{-1/2} \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} \pm i \frac{\partial E_y}{\partial z} \right), \\ (\nabla E)_{\pm 2} &= -6^{-1/2} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\partial E_y}{\partial y} \pm 2i \frac{\partial E_x}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (9-29)$$

Если 1) электрическое поле обладает аксиальной симметрией, 2) ось симметрии образует угол θ с осью z и 3) ее проекция на плоскость Oxy образует угол φ с осью Ox , то эти компоненты принимают вид:

$$\begin{aligned}(\nabla E)_0 &= 1/4 eq (3 \cos^2 \theta - 1), \\ (\nabla E)_{\pm 1} &= \pm 1/4 6^{1/2} eq \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \\ (\nabla E)_{\pm 2} &= 1/8 6^{1/2} eq \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi},\end{aligned}\quad (9-30)$$

где величина градиента электрического поля eq представляет собой среднее значение поля соседних электронов и ядер:

$$eq = -e \sum_j \langle (3 \cos^2 \theta_j - 1) r_j^{-3} \rangle_{\text{ср}}. \quad (9-31)$$

(θ_j — угол между направлением на j -й электрон и осью симметрии.)

Если внешнее магнитное поле направлено по оси z , то следует вычислить матричные элементы оператора F между состояниями с различными значениями I_z . Их можно получить из известных матричных элементов квадрупольного момента [57]. В случае ядра со спином $I = 1$ потребуются только следующие элементы:

$$\begin{aligned}(0 | F | \pm 1) &= -1/2 3^{1/2} eQ (\nabla E)_{\pm 1}, \\ (\pm 1 | F | \pm 1) &= 1/2 6^{1/2} eQ (\nabla E)_{\pm 2},\end{aligned}\quad (9-32)$$

где eQ — ядерный квадрупольный момент ядра.

Для вычисления вероятностей W_1 и W_2 можно применить теорию переходов под действием случайного поля (приложение Б). Средний квадрат модулей $(\nabla E)_q$ определяется из (9-30). Они все оказываются равными $1/20 e^2 q^2$. Отсюда следует, что

$$\begin{aligned}W_1 &= \frac{3}{80} e^4 q^2 Q^2 \hbar^2 \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2}, \\ W_2 &= \frac{3}{40} e^4 q^2 Q^2 \hbar^2 \frac{2\tau_c}{1 + 16\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2},\end{aligned}\quad (9-33)$$

где τ_c — время корреляции, определяемое вращательным движением молекул и встречавшееся уже при расчете внутримолекулярной диполь-дипольной релаксации. Сделав обычное предположение, что $\nu_0 \tau_c \ll 1$, окончательно получим:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} e^4 \hbar^2 q^2 Q^2 \tau_c. \quad (9-34)$$

Бломберген, Перселл и Паунд [59] измерили время спин-решеточной релаксации магнитного момента дейтонов ($I = 1$) в

образце, содержащем 50% тяжелой воды. Они нашли, что это время равно 0,5 сек, тогда как протонное время релаксации равно 3,0 сек. Так как магнитный момент дейтона меньше, чем у протона, то при действии диполь-дипольного механизма релаксации время для дейтонов должно было бы быть больше, чем для протонов. Отсюда следует, что релаксация магнитного момента дейтонов осуществляется главным образом по квадрупольному механизму. Взяв значение τ_c , определенное из данных по протонной релаксации, и $Q = 2,73 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$, Бломберген [57] нашел, что градиент eq такой же, как и в поле элементарного заряда на расстоянии 1 Å.

Интересную иллюстрацию зависимости T_1 от градиента eq представляет собой наблюдение спектра ядра, обладающего квадрупольным моментом и помещенного в окружение, в котором не может быть градиента электрического поля. Например, в центре иона аммония $\text{N}^{14}\text{H}_4^+$ [308] градиент очень мал, и поэтому спектральные линии от ядра N^{14} (рис. 42) уже, чем обычно для этого ядра*.

9-4. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГАЗАХ

Перселл, Паунд и Бломберген [356] первыми наблюдали ядерный магнитный резонанс в газообразном водороде и в своей более поздней статье [59] обсудили найденное ими значение времени спин-решеточной релаксации. При комнатной температуре и давлении 10 ат T_1 приблизительно равно 0,015 сек и возрастает при увеличении давления. Последующие измерения показали, что T_1 пропорционально давлению как при комнатной температуре [316], так и при 20,4° К [64]. Подобное поведение обнаружено и для этана [451].

Спин-решеточная релаксация протонов и в случае газовой фазы обусловлена локальным магнитным полем, флуктуирующим с частотой большей, чем основная ларморовская частота ν_0 . В молекуле водорода на каждый из протонов действуют два различных поля: одно из них обусловлено вращением молекулы, другое — магнитным моментом другого ядра. Взаимодействия с этими полями определяются вращательным квантовым числом J и значением его компоненты m_J .

Время корреляции τ_c для обоих полей равно по порядку величины времени, за которое происходят изменения J или m_J , а это время в свою очередь по порядку величины равно вре-

* Теорию спин-решеточной квадрупольной релаксации ядер в растворах диамагнитных солей см. [498]. — Прим. ред.

мени между столкновениями. Для водорода при 10 ат оно приблизительно равно $1 \cdot 10^{-11}$ сек, так что $2\pi\nu_0\tau_c \ll 1$. Это значит, что выполняются условия, при которых $T_1 = T_2$ и T_1 пропорционально $1/\tau_c$. Так как время между столкновениями обратно пропорционально давлению P , то отсюда следует наблюдаемая пропорциональность между T_1 и P .

Количественная теория спин-решеточной релаксации в газообразном водороде была развита Швингером и изложена в работе Бломбергена [57]. На основании этой теории Бломберген, Перселл и Паунд нашли $T_1 = 0,03$ сек, что приблизительно согласуется с экспериментом. Блум [64] предпринял более полное исследование спин-решеточной релаксации в газообразном водороде при низких температурах. Он также исследовал зависимость T_1 от концентрации орто- и пара-водорода и от концентрации добавок гелия.

ГЛАВА 10

ВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМУ СИГНАЛА

10-1. ВВЕДЕНИЕ

Как уже указывалось в гл. 5, форма и ширина спектра ядерного магнитного резонанса чувствительна к таким процессам, скорости протекания которых имеют тот же порядок величины, что и ширина спектра, измеренная в единицах частоты (например, в герцах). Если скорость процесса меньше этого критического значения, то спектр будет состоять из отдельных частей, соответствующих различным ядрам или различному окружению. Наоборот, если скорость процесса велика, то вид спектра определяется усредненным по времени окружением исследуемых ядер.

Стационарное движение спина ядра в однородном магнитном поле может быть нарушено несколькими способами. Иногда это — естественные процессы, такие, как межмолекулярный обмен или внутреннее вращение, иногда искусственно создаваемые при помощи соответствующей экспериментальной техники, как при двойном ядерном резонансе. Эти явления объединяет то, что все они связаны с некоторым усреднением окружения ядер по времени. ЯМР спектроскопия может быть ценным методом количественного исследования скоростей процессов, если эти скорости близки к критической. В этой главе подробно рассмотрено влияние таких процессов на спектры ЯМР.

10-2. СЛИЯНИЕ СИГНАЛОВ ПРИ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛОЖЕНИЯМИ

а. Два положения равновесия. Вероятно, простейший пример протекающего с конечной скоростью процесса, который изменяет вид спектра ядерного магнитного резонанса, — это случайные, статистические переходы отдельных ядер из одного положения равновесия в другое. Для начала мы не будем учитывать спин-спиновое взаимодействие и предположим, что положения ядер различаются величиной химического сдвига. Например, в смеси воды со спиртом происходит обмен протонами между молекулами воды и гидроксильными группами.

Если частота переходов мала, то спектр будет состоять из двух отдельных сигналов, если велика, то в спектре будет только один сигнал в некотором среднем положении.

Количественно такие явления лучше всего рассматривать на основании соответствующей модификации феноменологических уравнений Блоха, полученных в гл. 3. Этим приближением впервые воспользовались Гутковский, Мак-Колл и Сликтер [166] и затем в более простом виде — Мак-Коннел [270a]. Решения уравнений Блоха (3-48) — (3-50) отражают изменение во времени вектора ядерной намагниченности (M_x , M_y , M_z). Удобнее записывать компоненты намагниченности в системе координат, вращающейся с частотой приложенного высокочастотного поля (рис. 7, стр. 50). Если по-прежнему обозначить через u и v поперечные составляющие M соответственно вдоль вращающегося поля H_1 и перпендикулярно ему, то для этих переменных имеют силу уравнения (3-55) — (3-57). Перпендикулярная компонента v при этом пропорциональна поглощенной мощности. Если переменное поле H_1 не очень велико, то компонента намагниченности M незначительно отличается от своего равновесного значения M_0 ; при этом уравнения для u и v принимают вид:

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\omega_0 - \omega)v = 0, \quad (10-1)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\omega_0 - \omega)u = -\gamma H_1 M_0. \quad (10-2)$$

Уравнения (10-1) и (10-2) можно рассматривать как действительную и мнимую части комплексного уравнения. Введем комплексный момент

$$G = u + iv. \quad (10-3)$$

Уравнение для G при этом легко получается из (10-1) и (10-2):

$$\frac{dG}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega) \right] G = -i\gamma H_1 M_0. \quad (10-4)$$

Уравнения Блоха для макроскопической намагниченности M в своей простейшей форме применимы, когда все ядра находятся в одном и том же поле H_0 . Если, однако, двум положениям равновесия ядра отвечают различные постоянные экранирования, то эти уравнения уже не справедливы; при этом надо учитывать два значения напряженности поля и соответственно две ларморовы частоты, которые мы будем обозначать через ω_A и ω_B . Величина $(\omega_A - \omega_B)/2\pi$ будет при этом равна химическому сдвигу, выраженному в герцах. Если между положениями равновесия А и В обмена нет, то имеется две независимых макроскопических намагниченности, которым отвечают две

комплексные величины G_A и G_B , удовлетворяющие уравнениям:

$$\frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A = -i\gamma H_1 M_{0A}, \quad (10-5)$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B = -i\gamma H_1 M_{0B}, \quad (10-6)$$

где α_A и α_B — комплексные величины, равные:

$$\alpha_A = T_{2A}^{-1} - i(\omega_A - \omega), \quad (10-7)$$

$$\alpha_B = T_{2B}^{-1} - i(\omega_B - \omega). \quad (10-8)$$

(T_{2A} и T_{2B} — поперечные времена релаксации для двух положений в отсутствие обмена.)

Теперь нужно так видоизменить эти уравнения, чтобы учесть возможность обмена ядер между положениями А и В. Мы будем следовать ходу рассуждений Мак-Коннела [270a]. Предполагается, что все ядра практически все время находятся в определенных положениях равновесия и только время от времени быстро перепрыгивают из одного положения в другое, причем ядерной прецессией во время перескока можно пренебречь. При этих условиях ясно, что обмен ядрами между одинаковыми положениями не приведет ни к каким изменениям. Поэтому мы будем предполагать, что переходы происходят только между различными положениями равновесия А и В. Примем, что вероятность в единицу времени перехода ядра из положения А в положение В постоянна и равна τ_A^{-1} , причем τ_A имеет смысл среднего времени жизни в положении А. Соответственно τ_B — среднее время жизни в положении В. Вероятности пребывания в положениях А и В, которые мы обозначим через p_A и $p_B = 1 - p_A$, связаны с τ_A и τ_B соотношениями

$$p_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B}, \quad p_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}, \quad (10-9)$$

следующими из принципа детального равновесия.

Видоизмененные уравнения Блоха, предложенные Мак-Коннелом [270a], имеют вид:

$$\frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A = -i\gamma H_1 M_{0A} + \tau_B^{-1} G_B - \tau_A^{-1} G_A, \quad (10-10)$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B = -i\gamma H_1 M_{0B} + \tau_A^{-1} G_A - \tau_B^{-1} G_B. \quad (10-11)$$

Уравнения (10-10) и (10-11) отличаются от уравнений (10-5) и (10-6) наличием дополнительных членов, учитывающих обмен. Так, в уравнении (10-10) член $\tau_B^{-1}G_B$ представляет собой скорость увеличения G_A в результате переходов ядер из В в А, а член $\tau_A^{-1}G_A$ — скорость убывания G_A . Мак-Коннел вывел также более общие уравнения, не делая предположения о малости величины H_1 , но для наших целей вполне достаточно уравнений (10-10) и (10-11).

Решения этих уравнений, соответствующие медленному прохождению, получим, положив

$$\frac{dG_A}{dt} = \frac{dG_B}{dt} = 0. \quad (10-12)$$

При этом легко найти G_A и G_B . Принимая во внимание, что

$$M_{0A} = p_A M_0, \quad M_{0B} = p_B M_0, \quad (10-13)$$

запишем выражение для полной комплексной намагниченности в виде:

$$G = G_A + G_B = -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_A p_A + \alpha_B p_B)}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B) - 1}. \quad (10-14)$$

Впервые это выражение на основании более сложных рассуждений получили Гутковский, Мак-Колл и Сликтер [166]. Интенсивность резонансного поглощения на частоте ω пропорциональна мнимой части G . Рассмотрим сначала предельные случаи малых и больших времен жизни τ_A и τ_B .

Медленный обмен. Если времена жизни τ_A и τ_B велики по сравнению с величиной $(\omega_A - \omega_B)^{-1}$, то спектр состоит из двух отдельных сигналов, расположенных в окрестности частот ω_A и ω_B . Например, если высокая частота ω близка к ω_A и, следовательно, сильно отличается от ω_B , то G_B практически равно нулю и решение принимает вид:

$$G \approx G_A \approx -i\gamma H_1 M_0 \frac{p_A \tau_A}{1 + \alpha_A \tau_A}, \quad (10-15)$$

что дает для мнимой части

$$v = -\gamma H_1 M_0 \frac{p_A T'_{2A}}{1 + (T'_{2A})^2 (\omega_A - \omega)^2}. \quad (10-16)$$

Таким образом, получаем уширенный сигнал с центром при частоте ω_A и шириной, определяемой параметром

$$T'_{2A}{}^{-1} = T_{2A}^{-1} + \tau_A^{-1}.$$

Аналогичная картина будет для сигнала при ω_B . Следовательно, обмен приводит к дополнительному уширению отдельного сигнала. Если T_{2A}^{-1} известно, то, измеряя ширину этих сигналов, можно оценить τ_A . Этот метод применим, когда уширение не настолько велико, чтобы привести к заметному наложению сигналов.

Быстрый обмен. В предельном случае быстрого обмена τ_A и τ_B малы и выражение (10-14) при помощи уравнения (10-10) сводится к следующему:

$$G = -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B}{\alpha_A \tau_A + \alpha_B \tau_B} = -\frac{i\gamma H_1 M_0}{p_A \alpha_A + p_B \alpha_B}. \quad (10-18)$$

Мнимая часть этого выражения

$$v = -\gamma H_1 M_0 \frac{T'_2}{1 + T'^2_2 (p_A \omega_A + p_B \omega_B - \omega)^2} \quad (10-19)$$

соответствует одной резонансной линии с центром при средней частоте

$$\omega_{cp} = p_A \omega_A + p_B \omega_B \quad (10-20)$$

и шириной, определяемой параметром

$$\frac{1}{T'_2} = \frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}}. \quad (10-21)$$

Если скорость обмена не настолько велика, чтобы привести к полному слиянию сигналов, то ширина сигнала с центром при частоте ω_{cp} будет больше той, которая следует из уравнения (10-21). Чтобы получить исправленную форму (10-21), положим в формуле (10-14) $\omega = \omega_{cp}$ и разложим G по степеням τ . В результате для эффективного времени поперечной релаксации найдем

$$\frac{1}{T'_2} = \frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}} + p_A^2 p_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B). \quad (10-22)$$

Этот эффект может привести к тому, что время поперечной релаксации станет значительно меньше продольного времени T_1 . Мейбум, Луц и Джилл [282] применили выражение (10-22) для объяснения различия между T_1 и T_2 в воде на основе представления о распаде и образовании водородных связей (гл. 15).

Промежуточная скорость обмена. Слияние двух линий в одну происходит при временах жизни τ_A и τ_B порядка $(\omega_A - \omega_B)^{-1}$. Общее выражение для интенсивности поглощения

в этом промежуточном интервале получается из мнимой части комплексной намагниченности [уравнение (10-14)]. Для случая, когда два времени поперечной релаксации T_{2A} и T_{2B} равны, Гутковский и Холм [160] получили:

$$v = -\frac{\gamma H_1 M_0 (1 + \tau/T_2) P + QR}{P^2 + R^2}, \quad (10-23)$$

где

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (10-24)$$

и

$$P = \tau \left\{ \left(\frac{1}{T_2} \right)^2 - \left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^2 + \frac{1}{4} (\omega_A - \omega_B)^2 \right\} + \frac{1}{T_2},$$

$$Q = \tau \left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega - \frac{1}{2} (p_A - p_B) (\omega_A - \omega_B) \right],$$

$$R = \left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega \right] \left(1 + \frac{2\tau}{T_2} \right) + \frac{1}{2} (p_A - p_B) (\omega_A - \omega_B). \quad (10-25)$$

Чтобы не иметь дело с таким сложным выражением, мы исследуем промежуточный случай при следующих упрощающих предположениях:

1. Вероятности пребывания и времена жизни равны

$$p_A = p_B = 1/2, \quad \tau_A = \tau_B = 2\tau. \quad (10-26)$$

2. Времена поперечной релаксации велики, в соответствии с чем можно положить

$$T_{2A}^{-1} = T_{2B}^{-1} = 0. \quad (10-27)$$

Это значит, что ширина сигналов в отсутствие обмена мала по сравнению с расстоянием между ними. При этих условиях интенсивность поглощения пропорциональна

$$v = -\frac{1}{4} \gamma H_1 M_0 \frac{\tau (\omega_A - \omega_B)^2}{\left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^2 + \tau^2 (\omega_A - \omega)^2 (\omega_B - \omega)^2}. \quad (10-28)$$

Для облегчения сравнения с экспериментом удобно перейти в этой формуле к частотам ν (равным $\omega/2\pi$), выраженным в герцах. В результате для формы сигнала $g(\nu)$ получим:

$$g(\nu) = K \frac{\tau (\nu_A - \nu_B)^2}{\left[\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B) - \nu \right]^2 + 4\pi^2 \tau^2 (\nu_A - \nu)^2 (\nu_B - \nu)^2}, \quad (10-29)$$

где K — нормировочная постоянная. Отсюда следует, что форма сигнала определяется только величиной произведения $\tau |\nu_A - \nu_B|$. Легко видеть, что при больших τ получается две линии с частотами ν_A и ν_B , а при малых τ — одна линия, расположенная по-

середине. Формы спектров при нескольких промежуточных значениях $\tau (\nu_A - \nu_B)$ показаны на рис. 76. Как видно из рисунка, при уменьшении τ , начиная от больших значений, два отдель-

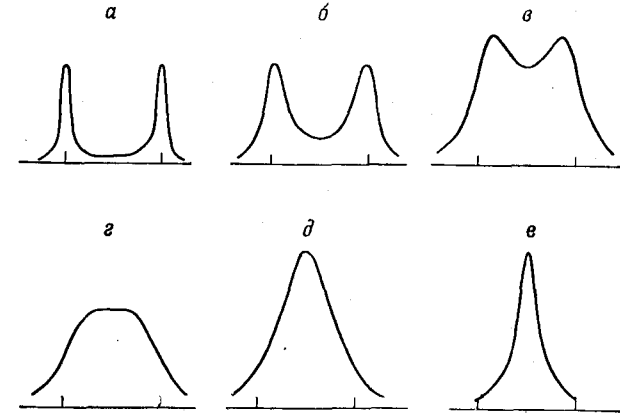


Рис. 76. Изменение формы сигнала $g(\nu)$ при возрастании скорости обмена между двумя положениями равновесия с равными заселенностями.

τ — половина времени жизни в каждом положении. Интенсивности изображены в различных масштабах.

Обозначение на рисунке	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>z</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Значение $2\pi\tau(\nu_A - \nu_B)$	10	4	2	$\sqrt{2}$	1	0,5

ных сигнала сначала уширяются и их центры сближаются. Это продолжается до тех пор, пока τ не достигнет промежуточного значения

$$\frac{\sqrt{2}}{2\pi(\nu_A - \nu_B)}, \quad (10-30)$$

когда сигналы сливаются в один широкий сигнал с центром в среднем положении. При дальнейшем уменьшении τ пик становится более острым и, наконец, при достаточно малых τ получается одна узкая линия.

Таким образом, становится возможным определение величины τ из формы наблюдаемого сигнала, разумеется, при выполнении условия, наложенного на времена поперечной релаксации T_2 . При относительно больших τ , когда основной эффект заключается в уширении отдельных сигналов, τ можно оценить по ширине сигналов при помощи формулы (10-17). В области, где

происходит частичное слияние сигналов, величину $\tau|\nu_A - \nu_B|$ можно оценить, сравнивая наблюдаемую форму сигнала с рядом кривых, подобных тем, которые изображены на рис. 76, или сравнивая расстояние между двумя пиками с тем расстоянием между ними, которое было бы при медленном обмене. Из (10-29) легко можно видеть, что

$$\frac{\text{Расстояние между пиками}}{\text{Расстояние между пиками при больших } \tau} = \left[1 - \frac{1}{2\pi^2\tau^2(\nu_A - \nu_B)^2} \right]^{1/2}. \quad (10-31)$$

Это соотношение, разумеется, справедливо, если τ больше значения (10-30), т. е. если пики не сливаются. Меньшие значения τ следует находить из полной ширины результирующего пика.

Если же ширина сигналов при медленном обмене не мала по сравнению с расстоянием $\nu_A - \nu_B$, приходится учитывать времена релаксации T_2 . При этом анализ должен быть основан на общей формуле (10-23). Дальнейшие детали можно найти в статье Гutowского и Холма [160].

6. Несколько положений равновесия. Выводы, сделанные для двух типов положений равновесия, легко обобщить на случай n различных типов. Эту более общую задачу подробно рассматривали Андерсон [9], Кубо [226] и Сак [391]. В этих же работах более полно исследованы основные предположения. Здесь, однако, мы только наметим ход рассуждений, которые приводят к обобщению результатов раздела 10-2а.

Обозначим через ω_j и T_{2j} соответственно ларморову частоту и время поперечной релаксации для положения типа j ($j = 1, 2, \dots, n$) и введем величину

$$\alpha_j = T_{2j}^{-1} - i(\omega_j - \omega). \quad (10-32)$$

Далее предполагается, что вероятность перехода в единицу времени из j -го положения в k -ое постоянна и равна $1/\tau_{jk}$. В стационарных условиях для вероятностей пребывания в j -м положении равновесия p_j ($j = 1, 2, \dots, n$) имеем:

$$p_j \sum_k \frac{1}{\tau_{jk}} = \sum_k p_k \frac{1}{\tau_{kj}}. \quad (10-33)$$

Так как переходы между положениями одного и того же типа не изменяют спектра, то предполагается, что $1/\tau_{jk}$ отличны от нуля, только если $j \neq k$.

Дифференциальное уравнение для изменения со временем комплексной намагниченности G_j , соответствующей положениям равновесия типа j , находится в результате очевидного обобщения уравнений (10-10) и (10-11):

$$\frac{dG_j}{dt} + \alpha_j G_j = -i\gamma H_1 M_{0j} + \sum_k (\tau_{kj}^{-1} G_k - \tau_{jk}^{-1} G_j). \quad (10-34)$$

Стационарное решение находится, если положить $dG_j/dt = 0$, решить получившееся линейное алгебраическое уравнение и взять мнимую часть величины

$$G = \sum_j G_j. \quad (10-35)$$

Медленный обмен. Медленные процессы обмена, как и прежде, приводят только к уширению сигналов. Решение уравнения (10-34) при условии $dG_j/dt = 0$ принимает вид:

$$G_j = -i\gamma H_1 M_0 \frac{p_j \tau_j}{1 + \alpha_j \tau_j}. \quad (10-36)$$

что дает для ширины сигнала

$$T_{2j}'^{-1} = T_{2j}^{-1} + \tau_j^{-1}, \quad (10-37)$$

где $\tau_j^{-1} = \sum_k \tau_{jk}^{-1}$ — вероятность перехода (в единицу времени) ядра из положения типа j в любое из положений другого типа. Таким образом, если все другие влияния, приводящие к уширению (представляемые величиной T_{2j}^{-1}), известны или ими можно пренебречь, то из ширины сигнала можно оценить среднее время жизни ядра в положении j вне зависимости от характера других положений равновесия.

10-3. ИСЧЕЗНОВЕНИЕ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ СТРУКТУРЫ

В предыдущем разделе было рассмотрено слияние сигналов от ядер, находящихся в химически различных положениях, иными словами, исчезновение химического сдвига. Часто случается, что аналогичные причины приводят к частичному или полному слиянию компонент спинового мультиплета. Если придать гамильтониану спин-спиновой взаимодействия $I_{1z} \cdot I_{2z}$ упрощенную форму $J_{12} I_{1z} I_{2z}$ (в гл. 6 было показано, что такая замена не изменяет вида спектра, когда мультиплеты разделены большим расстоянием), то теория слияния компонент мультиплетов будет очень похожа на теорию, изложенную в разделе 10-2.

Такая теория была разработана Гутовским, Мак-Коллом и Слехтером [166]. Энергия $I_{1z}I_{2z}$ эквивалентна энергии ядра 2 в магнитном поле, направленном по оси z , с напряженностью, пропорциональной I_{1z} . Таким образом, присутствие вблизи данного ядра другого магнитного ядра, находящегося в определенном спиновом состоянии, эквивалентно изменению электронного экранирования первого. Если, например, ядро 1 — протон, то перескок ядра 2 из окрестности этого протона, находящегося в состоянии α ($I_{1z} = 1/2$), в окрестность другого протона, находящегося в состоянии β ($I_{1z} = -1/2$), аналогичен процессу, рассмотренному в предыдущем разделе. Изменение магнитного поля, действующего на ядро 2, может происходить не только при перескоках ядра 2 из одной молекулы в другую (обменное слияние сигналов), но и при частых переходах ядра 1 из одного состояния в другое. Эти процессы будут рассмотрены отдельно.

а. Процессы обмена. Причина исчезновения спиновых мультиплетов может заключаться в обмене ядрами между одинаковыми молекулами. Это явление очень убедительно продемонстрировал Арнольд [20] на примере протона группы ОН этилового спирта. В отсутствие обмена гидроксилу соответствует в спектре триплет, структура которого обусловлена взаимодействием с протонами метиленовой группы. Когда добавка кислоты увеличивает скорость обмена, триплет превращается в синглет (рис. 41, стр. 129). Метиленовая группа имеет четыре спиновых состояния, и можно принять, что гидроксильный протон с равной вероятностью присоединяется к молекуле в любом из возможных состояний. В обозначениях раздела 10-26 это значит, что все величины $1/\tau_{jk}$ при $j \neq k$ равны между собой и все $p_j = 1/4$. Две из частот ω_j приблизительно равны между собой (они были бы точно равны, если бы не учитывались поправки второго порядка). При помощи стационарного решения уравнения, аналогичного (10-34), Арнольд вычислил форму линии. Она показана на рис. 77 для различных значений τ — среднего времени между переходами. Сравнив рассчитанные формы с экспериментальными для ряда концентраций HCl и NaOH, Арнольд сумел оценить значения τ , лежащие в интервале 0,01—1 сек.

Пренебрежение членами $I_{1y}I_{2y}$ и $I_{1x}I_{2x}$ в скалярном произведении $I_1 \cdot I_2$ на самом деле справедливо только при медленном обмене. Эти члены становятся существенными при таких скоростях обмена, когда форма сигнала приближается к одной уширенной линии. Соломон и Бломберген [430] разработали теорию применительно к фтористому водороду, спектр которого состоит только из единичных сигналов вместо двух дублетов. Сигналы уширены и измерения времен релаксации показывают, что

$T_2 < T_1$. Эти авторы вывели формулу для обменного вклада в величину $1/T_2$ в предельном случае быстрого обмена, согласно которой этот вклад вдвое больше, чем это следует из формулы Гутовского, Мак-Колла и Слехтера [166].

Каплан [212] развил полную теорию уширения сигналов и их слияния под влиянием обмена. Теория основана на рассмотрении полной матрицы плотности и справедлива даже при условии, когда константы спин-спинового взаимодействия одного порядка величины с химическими сдвигами, вследствие чего спектр нельзя отнести к простым спектрам первого порядка. Теория была применена для подробного анализа спектра молекулы с двумя неэквивалентными протонами АВ, один из которых обменивается с другой молекулой, содержащей один протон. Результаты общей теории Каплана, которую мы не будем подробно излагать, переходят в результаты Гутовского, Мак-Колла и Слехтера [166] в пре-

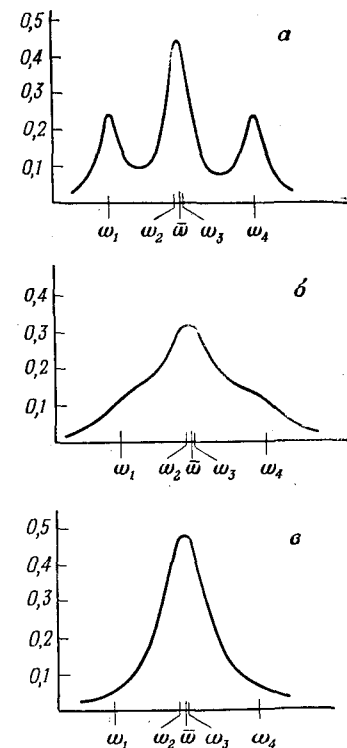


Рис. 77. Формы сигналов от протона гидроксильной группы в спектре этилового спирта, рассчитанные для трех значений времени обмена τ (Арнольд [20]).

Обозначение на рисунке	а	б	в
τ , сек	0,21	0,052	0,013

деле медленного обмена и в теорию Соломона и Бломбергена [430] для двух ядер при быстром обмене.

б. Квадрупольная релаксация. Тонкая структура спинового мультиплета может исчезнуть также в результате частых переходов между состояниями второго ядра, вызывающего расщепление. Это особенно хорошо заметно, когда второе ядро обладает электрическим квадрупольным моментом, вследствие чего часть спин-решеточной релаксации обусловлена флуктуациями градиента электрического поля (раздел 9-3). Во многих случаях при быстрой квадрупольной релаксации структура мультипле-

тов полностью исчезает и создается впечатление, что ядра не взаимодействуют. Это наблюдается, например, в протонных спектрах молекул, содержащих хлор. В других случаях, в особенности в спектрах протонов, присоединенных к ядру N^{14} , наблюдается промежуточная картина: отдельная широкая линия, а иногда частично разрешенная триплетная структура (см., например, Робертс [386]). Огг и Рай [309] отчетливо продемонстрировали это явление, сравнив протонные спектры безводных $N^{14}H_3$ и $N^{15}H_3$. Спектр второго соединения состоит из двух узких линий (N^{15} имеет спин $1/2$), а спектр первого — из группы трех значительно более широких сигналов.

Приближенную количественную теорию этого явления можно построить [340] в предположении, что ядро, обладающее квадрупольным моментом, совершает внезапные переходы между всеми возможными состояниями. Эти переходы производят на ядро, спектр которого снимается, такое же влияние, как и изменение окружения при межмолекулярном обмене.

Для определенности рассмотрим протон, присоединенный к ядру N^{14} , вследствие чего невозмущенный спектр должен содержать триплет из линий равной интенсивности. Эти линии соответствуют переходам протона в молекулах, в которых компонента спина ядра N^{14} имеет значения —1, 0, 1. Если релаксация не слишком быстра, то произойдет только уширение отдельных компонент триплета и форма каждой будет описываться функцией:

$$g_j(\nu) = \frac{2\tau_j}{1 + 4\pi^2\tau_j^2(\nu_j - \nu)^2}, \quad j = 0, \pm 1, \quad (10-38)$$

где τ_j — время жизни ядра N^{14} в состоянии с $I_z = j$. Вероятности переходов между состояниями ядра N^{14} под влиянием флуктуаций градиента электрического поля уже были вычислены в разделе 9-3. Там было показано, что при обычных условиях вероятности переходов, при которых $\Delta j = \pm 1$ или $\Delta j = \pm 2$, равны соответственно $\frac{3}{40}e^4q^2Q^2\hbar^2\tau_c$ и $\frac{3}{20}e^4q^2Q^2\hbar^2\tau_c$, где q — величина градиента поля, Q — величина квадрупольного момента и τ_c — время корреляции молекулярного вращения.

То, что вероятность двойного перехода $\Delta j = \pm 2$ вдвое больше вероятности перехода $\Delta j = \pm 1$, означает, что время жизни в состоянии с $j = \pm 1$ составляет $\frac{2}{3}$ от времени жизни состояния с $j = 0$. Действительно, уход из состояния $j = 1$ может произойти и при $\Delta j = -1$ и при $\Delta j = -2$, а из состояния с $j = 0$ — только при $\Delta j = \pm 1$. Следовательно, уширение боковых компонент триплета в полтора раза больше уширения центральной компоненты. Это ясно видно на спектре безводного $N^{14}H_3$, полученном Оггом и Райем [309] (рис. 42а, стр. 130). Сравнение этого

спектра с формулой (9-34) для времени спин-решеточной релаксации самого N^{14} показывает, что уширение внешних и центральной компонент протонного триплета составляет соответственно три и две пятых уширения мультиплета N^{14} [форма каждой компоненты последнего описывается формулой (10-38), если в ней заменить τ_j на T_1]. Огг и Рай [308] сняли также спектр аммиака на ядрах N^{14} и показали, что его уширение действительно превышает уширение любой из компонент протонного спектра.

Теорию уширения компонент мультиплета легко распространить на случай протонов, связанных с ядром со спином больше единицы [340]. Для спина $\frac{3}{2}$ оказывается, что все компоненты протонного квартета с линиями равной интенсивности должны уширяться одинаково. Для проверки этого предсказания не удалось найти хорошего примера, но, видимо, оно не противоречит частично разрешенному спектру концевых протонов в диборане [419] (B^{11} имеет спин $\frac{3}{2}$).

В приближении Гутковского, Мак-Колла и Сликтера (пренебрежение влиянием x - и y -компонент в скалярном произведении) теория была распространена [340] на случай более быстрой квадрупольной релаксации. Аналогично тому, что происходит при обмене между двумя положениями равновесия, внешние пики сближаются по мере их уширения, пока в конце концов они не сольются в одну результирующую компоненту. Однако пренебрежение x - и y -компонентами в скалярном произведении приводит к неточному описанию быстрой релаксации.

в. Двойной ядерный резонанс. Исчезновение мультиплетной структуры наблюдается также при наложении сильного высокочастотного поля, частота которого подобрана так, чтобы вызывать насыщение на резонансной частоте одного из двух ядер. Насыщение приводит к частым переходам между состояниями этого ядра, и точно так же, как и при квадрупольной релаксации, это ядро как бы перестает взаимодействовать с остальной системой. В разделе 6-9 уже излагалось применение этого метода для упрощения анализа спектров.

Метод двойного ядерного резонанса был предложен и впервые применен Блохом [50], Ройденом [390], Блумом и Шулером [63]. В последней работе была разработана теория, тщательно проверенная в ряде экспериментов. Блум и Шулер рассматривали систему из двух ядер с гиромангнитными отношениями γ_1 и γ_2 , гамильтониан которой имеет вид *

$$\mathcal{H} = -\hbar [\gamma_1(I_1 \cdot H_0) + \gamma_2(I_2 \cdot H_0) + 2\pi J(I_1 \cdot I_2)]. \quad (10-39)$$

* J измеряется в герцах. В своей оригинальной статье Блум и Шулер измеряли константу взаимодействия в радианах в секунду.

Далее предполагается, что на эту систему наложено сильное высокочастотное поле H_2 , которое вращается в плоскости xu с угловой скоростью ω_2 , близкой к $\gamma_2 H_0$. Одновременно переходы на частоте, близкой к $\gamma_1 H_0$, вызываются обычным слабым высокочастотным полем H_1 с частотой ω_1 .

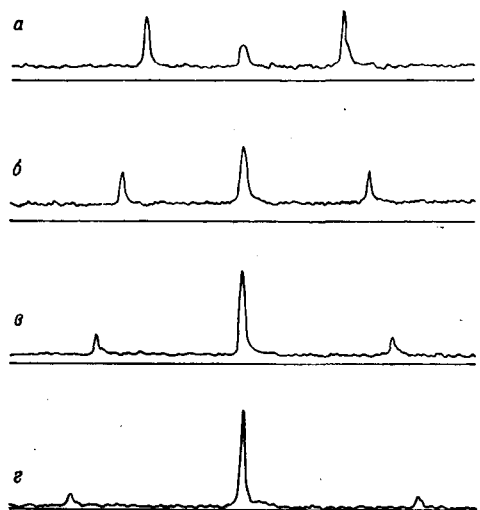


Рис. 78. ЯМР спектры водного раствора $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ на ядрах фтора при различных значениях амплитуды высокочастотного поля с частотой, равной резонансной частоте ядра фосфора (Блум и Шулеры [63]).

Обозначение на рисунке	а	б	в	г
Значение H_2 , гс	0,128	0,231	0,315	0,395

При помощи преобразования к вращающейся системе координат Блум и Шулеры [63] показали, что если $\omega_2 = \gamma_2 H_0$ (частота сильного высокочастотного поля равна резонансной частоте ядра 2), то резонанс для ядра 1 наступает при замене H_0 на $H_0 + \Delta H$ (ΔH — смещение сигнала), где

$$\Delta H = 0 \quad (10-40)$$

или

$$(\Delta H)^2 = \frac{\pi^2 J^2 (\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + \gamma_1^2 \gamma_2^2 H_2^2}{\gamma_1^2 (\gamma_1^2 - \gamma_2^2)}. \quad (10-41)$$

Интенсивности центральной и боковых компонент соответственно пропорциональны

$$\frac{\gamma_2^2 H_2^2}{\pi^2 J^2 + \gamma_2^2 H_2^2} \quad \text{и} \quad \frac{\pi^2 J^2}{\pi^2 J^2 + \gamma_2^2 H_2^2}. \quad (10-42)$$

Отсюда следует, что при возрастании от нуля амплитуды сильного поля H_2 появляется центральная компонента с $\Delta H = 0$. При этом, если $\gamma_1 > \gamma_2$, то две компоненты первоначального дублета расширяются и становятся слабее. Если $\gamma_1 < \gamma_2$, то они сливаются, давая только один сигнал при $2\gamma_2 H_2 \geq \pi J$.

Теория проверялась на спектрах водного раствора $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. Частота сильного поля 12,91 Мгц равна резонансной частоте ядра фосфора. Спектры на ядрах фтора снимались на частоте 30,00 Мгц. Эти спектры, полученные при различных значениях H_2 , показаны на рис. 78, из которого ясно видна справедливость формул (10-40) — (10-42). Блум и Шулеры исследовали также влияние изменения частоты ω_2 в окрестности $\gamma_2 H_0$. При этом компоненты сигнала, расщепление которого вызвано спин-спиновым взаимодействием, в конечном счете при $\omega_2 = \gamma_2 H_0$ сливаются в центральную линию. Одновременно на крыльях спектра появляются два других сигнала.

Ч А С Т Ь II

**ПРИМЕНЕНИЯ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

**СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ****11-1. ВВЕДЕНИЕ**

В предыдущих главах рассмотрены основные характеристики спектров ЯМР, разобраны экспериментальные методы спектроскопии высокого разрешения и произведен анализ мультиплетной структуры, обусловленной спин-спиновым взаимодействием. Рассмотрены также теории протонных химических сдвигов и спин-спинового взаимодействия. Протонные спектры органических соединений, которым посвящена настоящая глава, представляют интерес как с точки зрения изучения строения молекул, так и теории ЯМР. Водород представляет собой один из наиболее распространенных элементов и входит в состав подавляющего большинства химических соединений. По этой причине, а также вследствие того, что протонные сигналы являются наиболее интенсивными по сравнению с сигналами от других ядер, изучение ЯМР на протонах оказалось особенно плодотворным. К тому же спектры протонов не усложнены влиянием квадрупольной релаксации, присущей ядрам, спин которых больше $1/2$. В настоящей главе будут рассмотрены спектры протонного резонанса атомов водорода, входящих в состав органических соединений весьма различных классов. Спектры других ядер, обладающих магнитным моментом, будут рассмотрены в гл. 12.

Напомним, что анализ спектров ЯМР позволяет получить следующие важные сведения. Во-первых, положение резонансной линии исследуемого вещества в шкале химических сдвигов, т. е. расстояние между этой линией и сигналом от эталонного соединения, характеризует окружение, в котором находится данный протон в молекуле. Можно ожидать поэтому, что протоны разных молекул, имеющие одинаковые окружения, характеризуются узкой областью в шкале химических сдвигов. Знание этих сдвигов может быть полезным при идентификации отдельных протонов в химических соединениях, так же как характеристические колебательные частоты в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния позволяют идентифицировать некоторые группы в молекуле. Во-вторых, каждый протон молекулы вносит единичный вклад в интенсивность соответствующей резонансной линии, так что изучение распределения

интенсивности позволяет установить относительное число эквивалентных протонов. Наконец, анализ тонкой структуры спектра очень часто дает вполне определенные сведения о ближайших соседях данного протона или группы протонов. Изучение этих трех параметров спектров ЯМР представляет собой мощное средство идентификации и выяснения строения молекул.

В некоторых случаях дополнительную информацию можно получить путем изучения спектров ЯМР на других магнитных ядрах молекулы, для которой уже был получен протонный спектр. В том случае, когда спектр усложнен спин-спиновым взаимодействием между более чем одним типом магнитных ядер, его можно упростить, насыщая один из типов взаимодействующих ядер при помощи методики двойного ядерного резонанса (раздел 10-3). Кроме того, упрощения спектра можно достигнуть путем применения изотопно-замещенных соединений.

Во многих случаях достаточно просто внимательно рассмотреть спектр ЯМР, чтобы получить вполне определенные сведения о строении молекулы. Одним из преимуществ метода протонного резонанса по сравнению с такими методами, как спектроскопия комбинационного рассеяния и инфракрасная спектроскопия, является его относительная простота. Основная причина этого заключается в том, что в образовании спектра магнитного резонанса принимают участие лишь протоны, в то время как другие обычно содержащиеся в соединениях ядра, например C^{12} и O^{16} , не усложняют спектр, поскольку они не обладают магнитными моментами. В последующих разделах будут приведены спектры протонного резонанса для типичных представителей различных классов соединений и рассмотрены следующие параметры этих спектров: химические сдвиги, интенсивность сигналов и тонкая структура, вызванная спин-спиновым взаимодействием. Если в данные по химическим сдвигам внесена поправка на объемную магнитную восприимчивость [по уравнению (4-6)], то к таблице сделано соответствующее примечание. В спектрах, полученных экспериментально и представленных на рисунках, приведены химические сдвиги сигналов, измеренные относительно сигнала от определенного эталонного соединения, без поправки на магнитную восприимчивость.

11-2. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Спектры протонного резонанса насыщенных углеводородов имеют много общего. Они занимают довольно узкую область и обычно состоят из неразрешенных компонент. Это происходит вследствие того, что константы спин-спинового взаимодействия

и химические сдвиги имеют величины одного порядка и не очень велики. Например, протонные спектры метана, этана и неопентана состоят только из одной узкой линии, так как все протоны в молекулах эквивалентны. Данные по химическим сдвигам для этих соединений приведены в табл. 32. На рис. 79 представлены спектры углеводородов, молекулы которых содержат до пяти атомов углерода. Эти спектры состоят из нескольких линий, что вызвано наличием неэквивалентных протонов в молекулах. Поскольку спектры пропана, *n*-бутана и *n*-пентана разрешены недостаточно хорошо для точного измерения химических сдвигов,

Таблица 32
ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОННЫХ СИГНАЛОВ ОТ НЕКОТОРЫХ НАСЫЩЕННЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ^{а)}
(в м. д. относительно сигнала от воды)

Соединения ^{б)}	CH ₃	CH ₂	CH
Метан:			
Газ	4,8		
Жидкость (— 95°)	4,8		
Этан:			
Газ	4,1		
Жидкость	4,1		
Пропан	4,1	3,7	
<i>n</i> -Бутан	4,0		
Изобутан	4,1		3,5
<i>n</i> -Пентан	4,1	3,7	
Изопентан	4,0		
Неопентан	4,0		
<i>n</i> -Гексан	4,1	3,7	
2-Метилпентан	4,1	3,7	
3-Метилпентан	4,1		
2,3-Диметилбутан	4,0		3,5
2,2-Диметилбутан	4,0		
Циклопропан		4,5	
Циклопентан		3,3	
Циклогексан		3,4	

^{а)} С учетом поправки на объемную диамагнитную восприимчивость.

^{б)} При комнатной температуре представляют собой жидкости, кроме особо отмеченных.

в табл. 32 приведены лишь их приближенные значения. В молекуле изобутана есть два типа водородных атомов: девять в метильных группах и один третичный атом водорода. В связи с этим полный анализ спектра изобутана, вообще говоря, следовало бы производить по группе АВ₉. Однако это весьма сложная

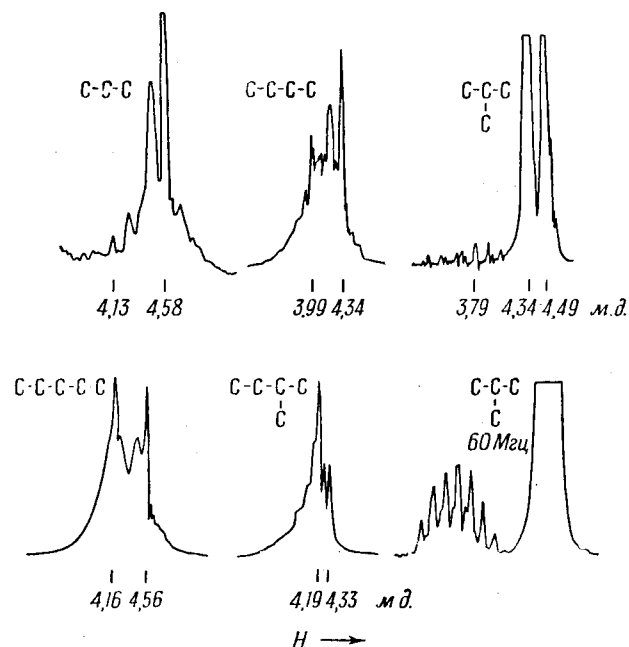


Рис. 79. Протонные резонансные спектры некоторых парафинов при 40 Мгц. Эталонное вещество (вода) помещено в капиллярную трубку. Приведен также протонный спектр изобутана при 60 Мгц.

задача. Поэтому мы рассмотрим приближенный анализ по группе АХ₉, для которой существуют простые правила предсказания числа и интенсивности компонент, обусловленных спин-спиновым взаимодействием. В этом случае протонный спектр должен состоять из группы десяти равноотстоящих линий с общей интенсивностью, равной единице, и симметричного дублета с таким же расщеплением, но с интенсивностью, равной девяти. Спектр изобутана, наблюдаемый при 60 Мгц (рис. 79), приблизительно совпадает с предсказанным. Константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{CH}, \text{CH}}$, определенная по величине расщепления интенсивного дублета, который расположен в области более сильного

поля, оказалась равной 5 гц. Вычисленные значения химических сдвигов приведены в табл. 32.

Протонные спектры всех изомеров гексана представлены на рис. 80, а численные значения химических сдвигов сигналов от различных протонов этих соединений — в табл. 32. Константы

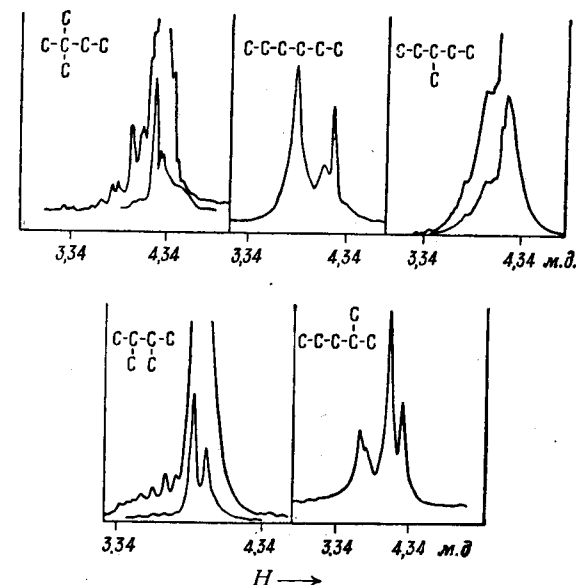


Рис. 80. Протонные резонансные спектры изомерных гексанов при 40 Мгц. Эталонное соединение (вода) помещено в капиллярную трубку. Для некоторых соединений приведены спектры, полученные при различном коэффициенте усиления.

спин-спинового взаимодействия $J_{\text{CH}, \text{CH}}$, определенные по расщеплению дублетного сигнала от протонов группы CH_3 в спектрах 2,3-диметилбутана и 2-метилпентана, примерно равны соответственно 5,5 и 5,2 гц.

Химические сдвиги протонного резонанса для групп CH_3 , CH_2 и CH этих соединений (табл. 32) можно сравнивать между собой непосредственно, так как в эти данные внесена поправка на объемную диамагнитную восприимчивость по уравнению (4-6) (необходимость введения поправки вызвана применением цилиндрического образца). Оказалось, что химические сдвиги сигналов от групп CH_3 , CH_2 и CH ациклических молекул почти постоянны (в пределах экспериментальной ошибки, возникающей при оцен-

ке химического сдвига в спектрах с неполным разрешением) и соответственно равны 4,1; 3,7 и 3,5 м. д. (относительно сигнала от воды).

В табл. 32 приведены также химические сдвиги протонного резонанса некоторых алициклических углеводородов. Химический сдвиг сигнала от протонов группы CH_2 , входящей в состав пяти- и шестичленных циклов несколько меньше, чем группы CH_2 ациклических молекул. Исключение составляет химический сдвиг сигнала от группы CH_2 циклопропана, который имеет значительно большую величину, чем для группы CH_2 других ненасыщенных соединений и даже чем для алифатической группы CH_3 . В спектрах протонного резонанса органических соединений очень мало сигналов, находящихся в области относительно сильного поля. Поэтому появление протонного сигнала в этой области представляет собой верный признак присутствия в молекуле циклопропанового цикла.

11-3. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

а. Олефиновые соединения. Протонные спектры олефиновых углеводородов обладают следующими двумя основными особенностями: сигнал в области относительно сильного поля принадлежит протонам боковых алкильных групп, а сигнал в области относительно более слабого поля — протонному резонансу этиленовых атомов водорода. Смещение протонного сигнала от этиленовых атомов водорода в сторону более слабого поля (что соответствует меньшему экранированию), по-видимому, связано с возрастанием доли s -состояния в sp^2 -гибридизации углеродного атома, к которому присоединены эти водородные атомы.

Стирол и метилстиролы. Идентификация компонент, принадлежащих этиленовым атомам водорода, в протонном спектре стирола может быть осуществлена при помощи некоторых метилпроизводных стирола. Например, можно произвести полный анализ спектра *цис*-пропенилбензола (рис. 81, а). Невозмущенный кватер типа АВ, показанный на рисунке, принадлежит протонам H_2 и H_3 . Компоненты дублета, который приписывают протону H_3 , расщеплены в кватерты вследствие спин-спинового взаимодействия этого протона с протонами метильной группы (рис. 81а). На основе такой интерпретации спектра *цис*-пропенилбензола определены химические сдвиги сигналов от протонов H_2 и H_3 и величина константы спин-спинового взаимодействия между этими протонами, которая оказалась равной 11,4 гц. Все значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия для этой молекулы приведены в табл. 33.

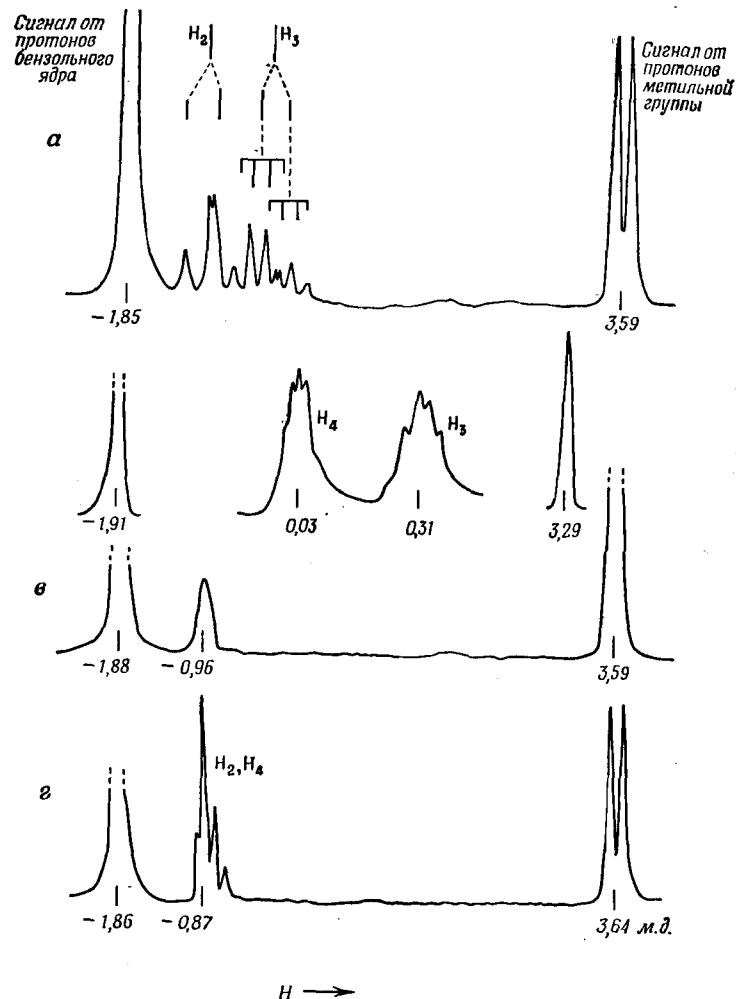
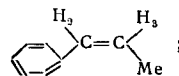
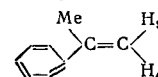


Рис. 81. Протонные резонансные спектры некоторых производных стирола при 40 Мгц. За опорный принят протонный сигнал от воды, которая помещена в капиллярную трубку.

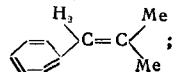
а — *цис*-пропенилбензол



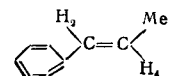
б — α -метилстирол



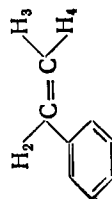
участок спектра с сигналами от H_2 и H_3 зарегистрирован при более медленной развертке);
в — β -диметилстирол



г — *транс*-пропенилбензол



ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ а) И КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СТИРОЛА И НЕКОТОРЫХ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА б)



Соединение	Химический сдвиг, м. д.				Константа спин-спинового взаимодействия, гц							
	H ₂	H ₃	H ₄	протоны бензольного ядра	CH ₃	J _{H, H}			J _{H, CH₃}			
						J _{2, 3}	J _{2, 4}	J _{3, 4}	J _{2, 3}	J _{2, 4}	J _{3, 4}	
Стирол в)	-1,4	0,1 ₅	-0,4	-1,9		10,6	17,2	1,2				
n-Метилстирол	-1,4	0,1	-0,5	-1,8		10,2	17,3	1,3				
α-Метилстирол		0,2	-0,1	-2,0	3,3			~1,4	~1,4	~0,7	6,7	
цис-Пропенилбензол .	-1,2	-0,5		-2,0	3,5	11,4						
транс-Пропенилбензол г)	~-1,0		~-0,9	-2,0	3,5						~6,0	
ββ-Диметилстирол . . .	-1,1			-2,0	3,5							

а) В м. д. относительно сигнала воды и с учетом поправки на объемную diamagnetic susceptibility.

б) Авторы весьма благодарны Райту за предоставление этих соединений.

в) Фессенден и Уо [135а] получили для стирола такие же значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Они также установили, что все константы спин-спинового взаимодействия имеют один и тот же знак.

г) Образец этого вещества содержал посторонние примеси. Поэтому оказалось невозможным произвести полный анализ спектра. Приведены лишь приближенные значения констант спин-спинового взаимодействия.

а) В м. д. относительно сигнала воды и с учетом поправки на объемную диамагнитную восприимчивость.

б) Авторы весьма благодарны Райту за предоставление этих соединений.

в) Фессенден и Уо [1955] получили для стирола такие же значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Они также установили, что все константы спин-спинового взаимодействия имеют один и тот же знак.

г) Образец этого вещества содержал посторонние примеси. Поэтому оказалось невозможным произвести полный анализ спектра. Приведены лишь приближенные значения констант спин-спинового взаимодействия.

Спектр протонного резонанса этиленовых атомов водорода α-метилстирола (рис. 81, б) представляет собой узкий дублет (расстояние между компонентами около 0,3 м. д.), каждая компонента которого имеет неполностью разрешенную тонкую структуру. Анализ спектра может быть проведен на основе предположения, что константа спин-спинового взаимодействия между протонами H₃ и H₄ мала и примерно равна константе

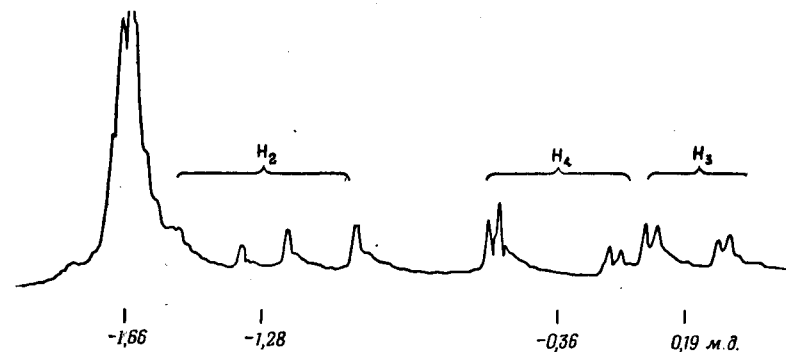
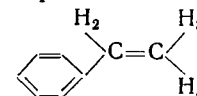


Рис. 82. Протонный спектр стирола



при 40 Мгц. В качестве внешнего эталона применена вода.

взаимодействия между протоном H₃ и протонами группы CH₃, находящимися в цис-положении (табл. 33). На рис. 81, б приведена возможная идентификация сигналов от протонов H₃ и H₄.

Анализ протонного спектра β,β-диметилстирола (рис. 81, в и табл. 33) подтверждает только что выдвинутое предположение о том, что в спектре цис-пропенилбензола сигнал, расположенный в области более слабого поля, принадлежит протону H₂. Спектр транс-пропенилбензола (рис. 81, г) можно рассмотреть с точки зрения того, что химические сдвиги сигналов от протонов H₂ и H₄ почти одинаковы и что сигнал от протона H₄ расщеплен в квартет благодаря спин-спиновому взаимодействию между протоном H₄ и протонами группы CH₃. Внешние компоненты ожидаемого для протонов H₂ и H₄ невозмущенного квартета типа АВ, вероятно, настолько слабы, что не могут быть замечены.

Протонный спектр стирола, приведенный на рис. 82, может быть легко интерпретирован на основе анализа спектра типа

АВХ. По аналогии со спектрами β , β -диметилстирола и *цис*-пропенилбензола группу Х можно отождествить с протоном H_2 , сигнал которого находится в области более слабого поля. Расположение компонент квартета Х указывает на присутствие двух констант спин-спинового взаимодействия: $J_{H_2, H_1} = 17$ *гц* и $J_{H_2, H_3} = 10$ *гц*. Можно ожидать, что константа спин-спинового взаимодействия между протонами H_2 и H_3 , находящимися в *цис*-положении, имеет примерно ту же величину, что и для *цис*-пропенилбензола. Тогда квартет, расположенный в области более сильного поля, следует приписать протону H_3 . Спин-спиновое взаимодействие между протонами, находящимися в *транс*-положении, значительно сильнее, чем взаимодействие между протонами в *цис*-положении*, и вызывает основное расщепление компонент в среднем квартете. Дополнительное дублетное расщепление компонент квартетов H_3 и H_4 обусловлено слабым спин-спиновым взаимодействием между протонами H_3 и H_4 . Константа этого взаимодействия близка по величине к константе взаимодействия между протонами H_3 и H_4 в α -метилстироле.

Приведенная выше не оставляющая сомнений расшифровка спектра стирола находится также в согласии с результатом, ожидаемым по теории кольцевого тока. Сигнал в области более слабого поля соответствует протону H_2 , наиболее близко расположенному к бензольному ядру. Сигнал в области более сильного поля — протону H_3 , наиболее удаленному от бензольного ядра. Однако количественный расчет, аналогичный приведенному в разделе 7-5, показывает, что кольцевой ток обуславливает лишь часть сдвига протонного сигнала в сторону более слабого поля. Значения констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов для стирола и метилстиролов приведены в табл. 33. Сигнал от протонов группы CH_3 α -метилстирола находится в области несколько более слабого поля, чем для других соединений, что, по-видимому, вызвано влиянием кольцевого тока в бензольном ядре.

Олефины. Для интерпретации спектров протонного резонанса этиленовых атомов водорода некоторых алкильных производных этилена (табл. 34) весьма полезно знать относительные значения констант спин-спинового взаимодействия между протонами H_2 и H_3 , между H_2 и H_4 и между H_3 и H_4 . Эти значения приведены в табл. 33. Спектры водородных атомов, присоединенных к двойной связи $C=C$ этилена, *цис*-бутена-2, *транс*-бутена-2, три-

Таблица 34
КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ, ПРИСОЕДИНЕННЫХ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ $C=C$

Жидкие соединения	Химические сдвиги, м. д. относительно сигнала воды как внешнего эталона			Константы спин-спинового взаимодействия, <i>гц</i>				
	H_2	H_3	H_4	J_{H, CH_3}	J_{H, CH_2}	$J_{2, 4}$	$J_{2, 3}$	$J_{3, 4}$
$\begin{array}{c} H_2 \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H_1 \end{array} \begin{array}{c} H_3 \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H_4 \end{array}$ при -60°	0,14	0,14	0,14					
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ (CH_3)_3C \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$	$\delta_{H_3} - \delta_{H_2} = 1,0$ } ^{a)} $\delta_{H_3} - \delta_{H_4} = 0,1$ }					17,5	10,8	1,4
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ CH_3-C=C \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$	$\sim -0,2$	$\sim 0,4$	$\sim 0,5$	6,6 (J_{12})		18	8,7	
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ CH_3-C=C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	$-0,06$	$-0,06$		4,5 (J_{12})				
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ CH_3-C=C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$	0,04		0,04	$\sim 4,5$ (J_{12})				
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3-C=C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$			0,1	~ 6 (J_{34}) ^{б)}				
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ CH_3CH_2-C=C \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$	$\delta_{H_2} - \delta_{H_3} = 0,94$ } ^{a)} $\delta_{H_3} - \delta_{H_4} = 0,09$ }				$-6,3$ (J_{12})	17,4	10,4	1,9
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ CH_3(CH_2)_3-CH_2-C=C \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$	$\sim -0,5$	$\sim -0,1$	$\sim 0,1$	6,1 (J_{12})		18,3	8,6	
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ H_2-C=C \\ \diagup \\ H_2 \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H_2 \end{array}$	$-0,5$	$-0,5$		$\sim 1,6$ (J_{12})				

* Это утверждение находится в согласии с относительными значениями констант спин-спинового взаимодействия между протонами для *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтилена, которые были определены (для соединения с естественным содержанием C^{13}) Козном, Шеппардом и Тернером [95].

Продолжение табл. 34

Жидкие соединения	Химические сдвиги, м. д. относительно сигнала воды как внешнего эталона			Константы спин-спинового взаимодействия, гц				
	H ₂	H ₃	H ₄	J _{H, CH₃}	J _{H, CH₃}	J _{2, 4}	J _{2, 3}	J _{3, 4}
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{H} \end{array}$	~ -0,2		~ -0,2	в)	в)			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2 \quad \text{H} \end{array}$		0,3	0,5					
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$			0,14		~ 7			

а) Внутренние химические сдвиги относительно сигнала от протона H₃, измеренные Александром [6]. Данные о величине химических сдвигов относительно сигнала от эталонного соединения отсутствуют.

б) Величина определена по расстоянию частичного расщепления сигнала от протона группы HC=.

в) Сигналы недостаточно хорошо разрешены для определения констант спин-спинового взаимодействия.

метилэтилена, циклогексена и 2-метилпентена-2 имеют сравнительно простой вид. Для *транс*-гексена-2, как и для *транс*-пропилбензола, химические сдвиги сигналов от протонов H₂ и H₄ почти одинаковы. Поэтому относительно сильное спин-спиновое взаимодействие между протонами, находящимися в *транс*-положениях (J_{2,4}), в спектрах этих соединений не проявляется. Внешние компоненты невозмущенного квартета типа АВ, ожидаемого для спектра протонов H₂ и H₄, слишком слабы и вследствие этого не могут быть замечены. Протонные спектры других производных этилена, перечисленных в табл. 34, имеют более сложный вид. С целью определения констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов был произведен полный анализ [6] спектров двух соединений (3,3-диметилбутена-1 и бутена-1), а для двух других (пропилена и гептена-1) — неполный. В результате для бутена-1 и гептена-1 были получены значительно большие значения J_{H, CH₃}, чем для циклогексена, что довольно неожиданно.

На рис. 83 изображен протонный спектр винильной группы 3,3-диметилбутена-1. Александр [6] произвел анализ этого типичного представителя спектров вида АВС и вычислил теоретические спектры для различных значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Наилучшее совпадение с экспериментом получено для констант взаимодействия 17,5; 10,8, 1,4 гц и химических сдвигов 1,0 и 0,1 м. д. Такой анализ,

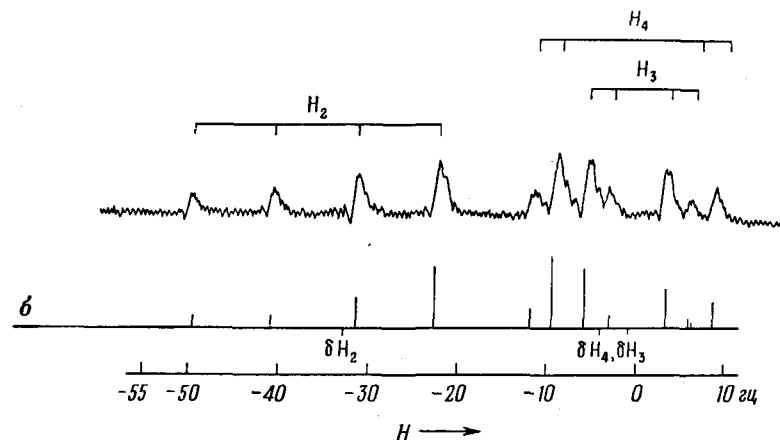
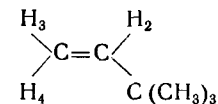


Рис. 83. Протонный спектр 3,3-диметилбутена-1



при 31,6 Мгц (Александр [6]).

а — наблюдаемый спектр; б — вычисленный спектр.

однако, не позволяет идентифицировать отдельные сигналы. Но, учитывая, что константы спин-спинового взаимодействия для 3,3-диметилбутена-1 и для стирола совпадают по величине, проведем этот этап анализа по аналогии с идентификацией спектра стирола. Тогда квартет, расположенный в области относительно более слабого поля, можно, по-видимому, приписать протону H₂, а квартет от протона H₄ (рис. 83) легко опознать по довольно большой константе спин-спинового взаимодействия (17,5 гц), которая присуща протонам, находящимся в *транс*-положениях.

Аналогичным образом, сопоставляя спектр, полученный экспериментально, с результатами расчетов, проведенных для ряда исходных значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, Александр [6] произвел полный анализ

спектра бутена-1. В этом спектре вследствие спин-спинового взаимодействия между протонами группы CH_3 и протоном H_2 каждая компонента квартета H_2 расщеплена в триплет. Идентификация спектра бутена-1 проведена посредством сравнения

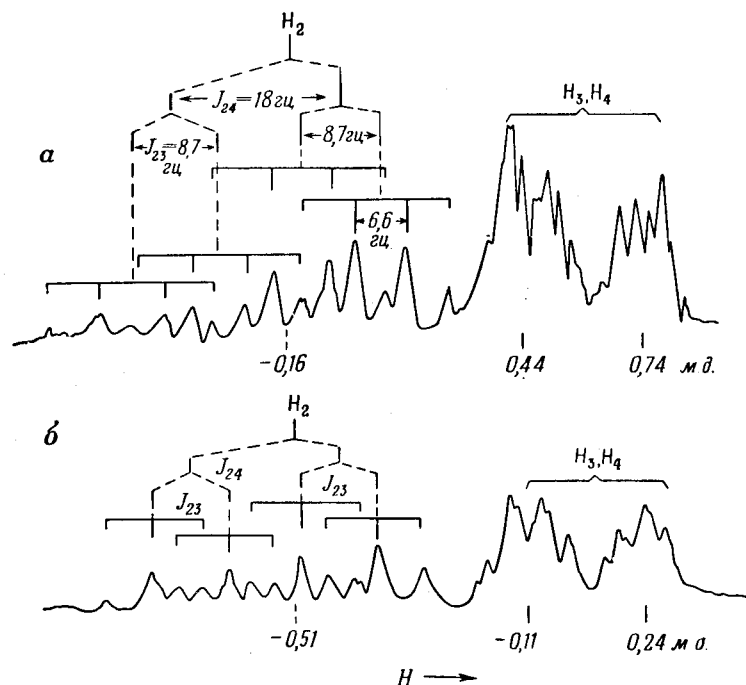
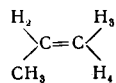
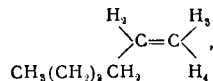


Рис. 84.

а — резонансный спектр протонов винильной группы пропилена



при 40 Мгц (эталоном является вода, помещенная в капиллярную трубку);
б — спектр гептена-1



полученного при тех же условиях эксперимента.

со спектрами 3,3-диметилбутена-1 и стирола (табл. 34). В табл. 34 приведены некоторые значения относительных химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, при которых достигается наилучшее совпадение теоретического спек-

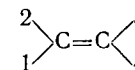
тра с экспериментальным. Кроме того, в результате полного анализа спектра бутена-1 удалось определить следующие значения: $J_{\text{CH}_2, \text{H}_3} = 1,3$ гц, $J_{\text{CH}_2, \text{H}_4} = 1,9$ гц и $\delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{H}_3} = 3,53$ м. д.

На рис. 84 представлены протонные спектры пропилена и гептена-1. Расшифровка сигнала от протона H_2 в этих спектрах изображена на этом рисунке. Приблизительные значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия для этих соединений приведены в табл. 34.

Чтобы иметь возможность сравнивать протонные химические сдвиги для соединений, перечисленных в табл. 34 (эти величины определены в экспериментах с цилиндрическими образцами и внешним эталоном), необходимо внести поправку на диамагнитную восприимчивость, согласно уравнению (4-6). В табл. 35 приведены исправленные таким образом значения химических сдвигов (относительно сигнала от воды) протонного резонанса для этиленовых атомов водорода групп $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ и $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$, а также для алифатических групп CH_2 и CH_3 .

Таблица 35

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНА а)
(в м. д. относительно сигнала от воды)



Соединение	H_2	H_3	H_4	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$	CH_2	CH_3
Этилен	-0,9	-0,9	-0,9				
Пропилен . . .	-0,8	-0,2	-0,1		3,3		
Гептен-1	-1,1	-0,4	-0,2	2,8		~ 3,5	4,0
2, 4, 4-Триметилпентен-1 . . .		0,0	0,2	2,9	3,1		4,1
цис-Бутен-2 . .	-0,7	-0,7			3,3		
Циклогексен . .	-0,7	-0,7		3,0		~ 3,3	
транс-Бутен-2	-0,6		-0,6		3,3		
транс-Гексен-2	~ -0,5		~ -0,5				~ 4,0
Триметилэтилен			-0,3				
2-Метилпентен-2			-0,2	~ 2,9	3,3		~ 4,0

а) С учетом поправки на объемную диамагнитную восприимчивость.

Сравнивая значения, приведенные в табл. 35 и табл. 32, можно заметить, что химические сдвиги протонного резонанса

для групп CH_3 и CH_2 алкильных производных этилена совпадают с соответствующими величинами для алканов. Химические сдвиги для групп $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ и $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ примерно постоянны и равны соответственно 2,9 и 3,3 м. д. Сигналы от протонов этих групп смещены относительно протонного сигнала метильной группы насыщенных углеводородов в сторону более слабого поля соответственно на 1,1 и 0,7 м. д. Знание химиче-

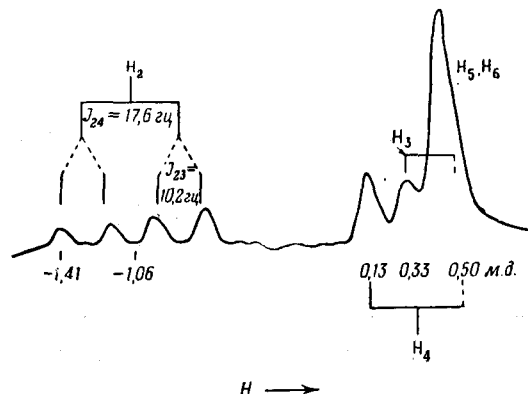
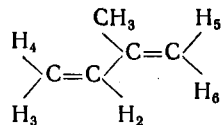


Рис. 85. Протонный спектр жидкого изопрена



при 40 Мгц (сигнал от метильной группы не показан). Эталоню является вода, помещенная в капиллярную трубку.

ских сдвигов для этиленовых атомов водорода (табл. 35) может помочь при определении числа алкильных групп у двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в олефинах.

Анализ протонного спектра изопрена (на рис. 85 приведен спектр, полученный при среднем разрешении) позволяет получить некоторые сведения о влиянии сопряжения на химический сдвиг протонного резонанса для водородных атомов, присоединенных к этиленовой связи $\text{C}=\text{C}$. По аналогии со спектрами пропилена и гептена-1 квинтет в области более слабого поля можно приписать протону H_2 . (Все обозначения указаны в подписи к рис. 85.) Этот квинтет состоит из дублета с большим расщеплением ($J_{2,4} \approx 17,6$ гц), обусловленного спин-спиновым взаимодействием между протонами H_2 и H_4 , находящимися в *транс*-положениях. Вследствие несколько менее сильного

спин-спинового взаимодействия между протонами H_2 и H_3 , находящимися в *цис*-положениях ($J_{2,3} \approx 10,2$ гц), каждая компонента дублета расщеплена еще на две линии, что и приводит к образованию наблюдаемого квинтета от H_2 . Одна из компонент дублетного сигнала от протона H_4 (расщепление $\approx 17,6$ гц) расположена при 0,13 м. д., а другая входит в состав интенсивной линии при 0,50 м. д. Константа спин-спинового взаимодействия между протонами H_3 и H_4 очень мала (как и для пропилена) и не усложняет вида спектра. Сигнал от протона H_3 представляет собой дублет, одна компонента которого расположена при 0,33 м. д., а другая скрыта под интенсивным сигналом при 0,50 м. д. Сигналы от протонов H_5 и H_6 также входят в состав этой линии. Теперь сравним (табл. 36) химические

Таблица 36

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ СИГНАЛОВ ОТ ИЗОПРЕНА а)
(в м. д. относительно сигнала от воды)

Протоны	Химические сдвиги для изопрена	Средняя величина между химическими сдвигами для гептена-1 и пропилена б)
H_2	-1,6	-1,0
H_3	-0,2	-0,3
H_4	-0,1	-0,15
H_5, H_6	0	
CH_3	3,1	

а) С учетом поправки на объемную диамагнитную восприимчивость, которая вычислена при помощи постоянных Паскаля.
б) Из табл. 35.

сдвиги протонного резонанса (с учетом поправки на объемную диамагнитную восприимчивость) для этиленовых атомов водорода изопрена со средней величиной химического сдвига сигналов от соответствующих протонов гептена-1 и пропилена. Очевидно, что наличие в молекуле изопрена сопряжения приводит к смещению сигнала от протона H_2 на 0,6 м. д. в сторону более слабого поля. Другие этиленовые атомы водорода испытывают или слабое влияние сопряжения или совсем его не испытывают.

6. Ацетиленовые углеводороды. Кажется бы, сигналы протонного резонанса от атомов водорода, присоединенных к ацетиленовой связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (*sp*-гибридизация), должны находиться в

области еще более слабого поля, чем сигналы от этиленовых атомов водорода. Однако благодаря наличию большого парамагнитного вклада в постоянную экранирования (раздел 7-5), это ожидаемое смещение перекрывается сдвигом сигнала в сторону более сильного поля. В результате сигналы от ацетиленовых атомов водорода оказываются в той же области поля, в которой расположены сигналы от протонов алкильных групп. Поэтому протонные спектры алкинов состоят из взаимно перекрывающихся сигналов, заполняющих довольно узкий участок.

Перейдем к рассмотрению конкретных спектров протонного резонанса ацетиленовых углеводородов. Протонный спектр газообразного ацетилена состоит из синглетной линии, отстоящей от сигнала воды на 3,46 м. д. (с учетом поправки на диамагнитную восприимчивость). Химический сдвиг протонного резонанса для жидкого ацетилена с учетом поправки на объемную восприимчивость равен 2,17 м. д. Такое различие химических сдвигов вызвано влиянием ассоциации в жидком ацетилене (раздел 15-2).

Протонный спектр жидкого пропина состоит также только из одной резонансной линии. Из этого следует заключить, что сигналы от протонов группы $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$ сливаются в один. Значение химического сдвига этого сигнала относительно воды приведено в табл. 37.

Таблица 37

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ^{а)} И КОНСТАНТА СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДЛЯ НЕКОТОРЫХ АЛКИНОВ

Алкины	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$	$\alpha\text{-CH}_2$	CH_2 (в цепи)	CH_3 (в цепи)	$\alpha\text{-CH}_3$	$J_{\text{H, CH}_2}$ гц
Ацетилен (газ) . .	3,46					
Пропин	< 3,0 ^{б)}				< 3,0	
Гексин-1	3,1	2,9	3,5	4,0		2,4

^{а)} В м. д. относительно сигнала от воды. С учетом поправки на объемную диамагнитную восприимчивость, вычисленную при помощи постоянных Паскаля.
^{б)} Поправка на объемную восприимчивость вычислена для плотности при -27° . Спектр получен для комнатной температуры.

На рис. 86 изображен спектр гексина-1. Учитывая положение протонного сигнала от ацетиленовых атомов водорода

в спектре пропина, следует приписать часть сигнала, расположенного в области более слабого поля от 2,9 до 3,2 м. д., протонному резонансу ацетиленовых атомов водорода гексина-1. Более точная идентификация этих сигналов была проведена посредством сравнения спектров жидкого гексина-1 и раствора гексина-1 в четыреххлористом углеводе. При разбавлении ассоциация уменьшается и протонный сигнал от группы $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ должен смещаться в сторону более слабого поля, в то время как положение других сигналов практически не должно меняться. В результате выяснилось, что протону группы $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ соответствует триплетный сигнал при 3,19 м. д. Идентификация других компонент спектра гексина-1 не представляет затруднений (см. рис. 86 и табл. 37). В табл. 37 приведены характеристические химические сдвиги протонного резонанса для алкиновой группы и константа спин-спинового взаимодействия (определенная по расщеплению в триплете) между протоном метиновой группы и протонами группы $\alpha\text{-CH}_2$.

Весьма интересно сравнить характеристические химические сдвиги сигналов от протонов метиленовых групп, присоединенных к простой, двойной и тройной углерод-углеродной связи. Эти величины соответственно равны 3,7; 2,9 и 2,9 м. д. Вообще говоря, следовало бы ожидать, что смещение протонного сигнала от группы CH_2 в сторону более слабого поля, наблюдаемое при переходе от соединений с простой связью к соединениям с двойной, будет продолжаться и при переходе от двойной связи к тройной. Однако присутствие в алкинах сильного влияния магнитной анизотропии соседнего атома углерода приводит к смещению протонного сигнала от группы CH_2 в сторону более сильного поля примерно на 1 м. д. Эта цифра получена на основе расчетов, аналогичных проведенным для ацетилена (раздел 7-5а).

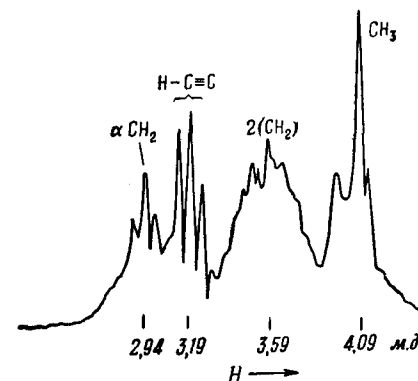
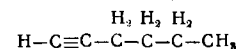


Рис. 86. Протонный спектр жидкого гексина-1



при 40 Мгц. Приведены значения химических сдвигов относительно сигнала от воды, заключенной в капиллярной трубке.

11-4. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

а. Альтернантные углеводороды *. Протонные резонансные сигналы от кольцевых атомов водорода бензола и других ароматических углеводородов расположены в области относительно более слабого поля, чем сигналы от этиленовых атомов водорода (несмотря на то, что гибридизация углеродных атомов в обоих случаях имеет sp^2 -характер). Такое соотношение химических сдвигов сигналов от этих водородных атомов обусловлено интенсивным круговым движением π -электронов ароматического кольца, индуцированным внешним магнитным полем (см. раздел 7-5).

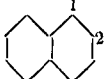
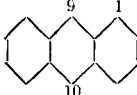
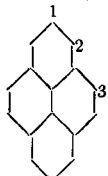
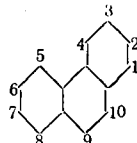
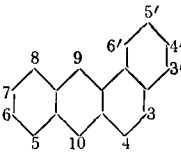
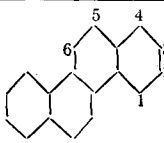
Сопряженные ароматические углеводороды, содержащие шестичленные циклы (альтернантные углеводороды), имеют характерные спектры протонного магнитного резонанса, обусловленные неэквивалентностью отдельных протонов. Хотя химические сдвиги сигналов для некоторых соединений такого строения были определены ** относительно различных эталонных соединений, в табл. 38 приведены значения, пересчитанные к сигналу от циклогексана [39]. Там же можно найти сведения о распределении интенсивности между сигналами в спектре. Эти спектры были зарегистрированы при недостаточном высоком разрешении и поэтому состоят из довольно широких линий. Так как измерения проводились при помощи внутренних эталонов, то следует ожидать сильного влияния концентрации и типа эталонного соединения на положение резонансных сигналов в протонных спектрах этих ароматических углеводородов (раздел 16-2). По этим двум причинам при сравнении значений химических сдвигов сигналов от различных соединений, отнесенных к сигналу циклогексана (табл. 38), можно совершить ошибку, составляющую около $\pm 0,2$ м. д. Однако величину внутреннего химического сдвига, т. е. расстояние между сигналами в спектре одного и того же соединения, вероятно, можно считать более точной. То обстоятельство, что в таких неполностью разрешенных спектрах расстояния между максимумами сигналов могут не равняться истинным химическим сдвигам, может привести к дополнительным ошибкам в результатах измерений.

* Альтернантными углеводородами называют такие, в молекулах которых атомы углерода в сопряженном кольце можно перенумеровать так, чтобы каждый атом с четным номером был непосредственно связан только с атомами, имеющими нечетные номера, и наоборот. — *Прим. ред.*

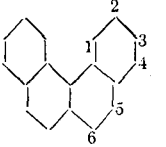
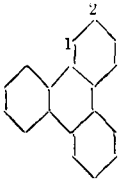
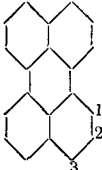
** Спектры были получены для жидкостей при температурах выше т. пл. на 10° .

Таблица 38

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ
БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ (в м. д.)

Соединение	Химический сдвиг относительно циклогексана	Относительная интенсивность	Принадлежность	Вычисленные химические сдвиги с согласованным средним значением
	—5,75			(—5,75)
	—6,0 —6,2	4 4	2 1	—5,92 —6,28
	—5,8 —6,1 —6,7	4 4 2	2 1 9	—5,75 —6,20 —6,65
	—6,4	10	1,2,3	—6,00; —6,42; —6,53
	—6,1 —7,1	8 2	1,2,3,10 4	—6,30; —5,88; —5,92; —6,43 —6,78
	—6,3 —7,3 —7,7	10 или 9 1 или 2 1	5',4',3',3,4 5, 6, 7, 8 6',10 9	—6,22; —6,18; —6,60; —6,73; —6,83 —6,65; —6,16; —6,17; —6,70 —7,25; —7,15 —7,62
	—6,1 —7,0	8 4	2, 3, 4, 5 1,6	—5,92; —5,88; —6,30; —6,48 —6,85; —6,95

Продолжение табл. 38

Соединение	Химический сдвиг относительно циклогексана	Относительная интенсивность	Принадлежность	Вычисленные химические сдвиги с согласованным средним значением
	—6,2 —7,9	10 2	2, 3, 4, 5, 6 1	—6,30; —5,80; —6,22; —6,36; —6,40 —8,00
	—6,0 —6,8	6 6	2 1	—5,95 —6,83
	—5,8 —6,4	8 4	2,3 1	—5,62; —5,93 —6,56

В табл. 38 приведены также общепринятые обозначения положений углеродных атомов в молекулах соединений с конденсированными бензольными ядрами и указана принадлежность резонансных сигналов различным протонам. Идентификация компонент протонного спектра нафталина (полный анализ спектра высокого разрешения нафталина см. в гл. 6) была проведена при помощи протонного спектра 1,4,5,8-тетрадейтеро-нафталина*, который состоит только из одной резонансной линии при —6,0 м. д. относительно циклогексана. Следовательно, в спектре нафталина сигнал, расположенный в области более слабого поля, принадлежит атому водорода, присоединенному к углеродному атому 1. Аналогичным образом проведена идентификация сигналов в спектре антрацена от атомов водорода, присоединенных к углеродным атомам 1 и 2. Сигнал с относительной интенсивностью 2 принадлежит, несомненно, водородным атомам, присоединенным к атомам угле-

* Авторы признательны Литчу за предоставление этих соединений.

рода 9 и 10. Это подтверждается также и тем, что этот сигнал отсутствует в спектре 9,10-дейтероантрацена. Протонный спектр пирена состоит только из одной неразрешенной линии. Ее тонкая структура проявляется лишь при более высоком разрешении.

При среднем разрешении спектр протонного резонанса фенантрена состоит, по существу, из двух сигналов с распределением интенсивности 2:8. Химические данные указывают на то, что водородные атомы, находящиеся в положениях 9 и 10, эквивалентны и обладают особыми свойствами, отличающими их от других атомов водорода молекулы фенантрена. Следовательно, можно ожидать, что спектр 9-дейтерофенантрена будет состоять из двух сигналов с относительной интенсивностью 1:8. Однако экспериментально полученный спектр хотя и состоит из двух сигналов, но с распределением интенсивности между ними 2:7. Окончательно выяснить принадлежность сигнала в области более слабого поля помогает протонный спектр 4-метилфенантрена*, состоящий из двух сигналов приблизительно с тем же химическим сдвигом, что и для фенантрена, но с распределением интенсивности 1:8. Приблизительно можно считать, что положения 9 и 6' в молекуле 1,2-бензантрацена, 1 и 6 — в хризене, 1 — в 3,4-бензфенантрене, трифенилене и периле походят на положение 4 в молекуле фенантрена. Поэтому в спектрах этих соединений сигнал, расположенный в области наиболее слабого поля, мы приписываем водородным атомам, находящимся в перечисленных положениях соответствующих молекул. Этот вывод вполне согласуется с распределением интенсивности в спектре. Для 3,4-бензфенантрена такая идентификация сигнала, расположенного в области относительно слабого поля, подтверждается его отсутствием в спектре 1,12-диметил-3,4-бензфенантрена**. Спектр 1,2-бензантрацена разрешен недостаточно хорошо для точного определения распределения интенсивности (табл. 38). Поэтому идентификация сигналов этого спектра была проведена на основе теории кольцевого тока в ароматическом ядре (подробнее см. ниже).

Применяя теорию кольцевого тока, которая в общих чертах изложена в разделе 7-5, можно произвести теоретический анализ и полуколичественный расчет приведенных выше спектров. Согласно уравнению (7-32), химический сдвиг резонансного сигнала от протонов бензольного ядра относительно сигнала от этилена равен

$$\delta = -\frac{e^2 a^2}{2\pi c^2 R^3}. \quad (11-1)$$

* Авторы признательны Литчу за предоставление этого соединения.

** Авторы весьма благодарны Ньюмену за предоставление этого соединения.

Предположим, что в каждом шестичленном цикле молекул соединений с конденсированными бензольными ядрами течет электрический ток, по силе равный кольцевому току в молекуле бензола. В таком случае химический сдвиг резонансного сигнала от данного протона должен быть равен [39]

$$\delta = -\frac{e^2 a^2}{2mc^2} \sum_i R_i^{-3}, \quad (11-2)$$

где R_i — расстояние между протоном и центром i -го шестичленного цикла, a — радиус кольца, по которому течет ток.

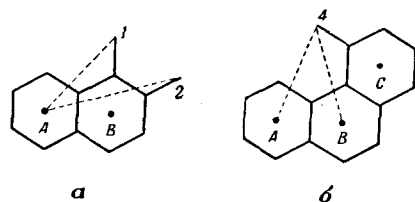


Рис. 87.

a — нафталин; *b* — фенантрен.

В последующих расчетах расстояния С—Н и С—С считаются одинаковыми и равными a . Положив a равным 1,25 Å, находим, что вызванное кольцевым током смещение сигнала протонов бензола относительно сигнала этилена равно —1,41 м. д.

В качестве примера этот метод расчета можно применить для определения химических сдвигов протонных сигналов в спектре нафталина. В этом случае имеется только два магнитно неэквивалентных положения протонов (положения 1 и 2). Из рис. 87 видно, что при расчете нужно учитывать три расстояния, именно:

$$R_{A1}, R_{A2} \text{ и } R_{B1} = R_{B2}.$$

Из уравнения (11-2) получаем выражение для химических сдвигов сигналов от протонов 1 и 2, обусловленных только наличием токов в бензольных ядрах:

$$\delta_1 = -\frac{e^2 a^2}{2mc^2} \left(\frac{1}{R_{B1}^3} + \frac{1}{R_{A1}^3} \right),$$

$$\delta_2 = -\frac{e^2 a^2}{2mc^2} \left(\frac{1}{R_{B2}^3} + \frac{1}{R_{A2}^3} \right).$$

Подставляя численные значения, получаем величины химических сдвигов сигналов относительно этилена $\delta_1 = -2,01$ и $\delta_2 = -1,64$ м. д., или относительно бензола —0,60 и —0,23 м. д. соответственно. Так как химический сдвиг протонного сигнала от бензола относительно циклогексана равен —5,75 м. д., то химические сдвиги для протонов нафталина относительно циклогексана равны: $\delta_2 = -5,98$ м. д. и $\delta_1 = -6,35$ м. д. Сходным образом были вычислены химические сдвиги протонных

сигналов для других соединений с конденсированными бензольными ядрами (в предположении плоской конфигурации их молекул). Полученные величины можно пересчитать к циклогексану и сравнить с экспериментальными результатами, приведенными в табл. 38. Однако, как было отмечено выше, химический сдвиг между сигналами в спектре одного и того же соединения определен более точно, чем химический сдвиг по отношению к сигналу от внешнего эталона. По этой причине вычисленные и измеренные химические сдвиги (по отношению к сигналу от внешнего эталона) были согласованы так, чтобы их средние значения (найденные с учетом интенсивности в качестве веса) совпадали. Вычисленные таким способом значения протонных химических сдвигов с согласованным средним значением приведены в последнем столбце табл. 38. Из сравнения теоретических и экспериментальных результатов видно, что предположенная модель отражает основные особенности спектров подобных соединений. В частности, на основе этой модели легко объясняется положение сигналов от протонов, находящихся в положениях 4 и 5 молекулы фенантрена, а также и всех других сигналов, тоже расположенных в области более слабого поля. Из рис. 87 видно, что в молекуле фенантрена расстояния между протонами, находящимися в положениях 4 и 5, и центрами шестичленных циклов меньше, чем для других протонов и, следовательно, величина $\sum_i R_i^{-3}$ для указанных про-

тонов больше. По этой причине резонансный сигнал от этих протонов должен наблюдаться в области относительно более слабого поля. Все же нужно отметить, что, как видно из табл. 38, элементарная теория кольцевого тока в ароматическом ядре приводит к слишком большим расстояниям между расположенными в области относительно более сильного поля сигналами от водородных атомов, которые находятся в остальных (не рассмотренных здесь) положениях.

Уо и Фессенден [456] несколько видоизменили упомянутую выше простую модель, заменив один кольцевой ток двумя, которые текут по петлям, расположенным по обе стороны плоскости бензольного ядра на одинаковом расстоянии от нее. В табл. 39 приведены результаты их расчета химических сдвигов сигналов от протонов нафталина, антрацена и фенантрена относительно сигнала от бензола. Чтобы исключить влияние на экспериментальные результаты взаимодействий присутствующих в растворах ароматических соединений (см. раздел 16-2), Уо и Фессенден исследовали химические сдвиги сигналов от этих соединений в зависимости от степени разбавления четыреххлористым углеродом и затем экстраполировали их к бесконечному

Таблица 39

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ЗНАЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ДЛЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПРИ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ К БЕСКОНЕЧНОМУ РАЗВЕДЕНИЮ

Соединение	Протон	Химические сдвиги, м. д.			
		вычисленные		экспериментальные	
		Уо и Фес-сенден а)	по уравнению (11-2)	для бесконечного разведения в CCl_4	для бесконечного разведения в диоксане б)
Бензол		0	0	0	0
Нафталин	2	—0,25	—0,23	—0,16 ^{а)}	—0,14
	1	—0,61	—0,60	—0,50 ^{в)}	—0,50
Антрацен	2	—0,31	—0,31	—0,40 ^{а)}	—0,2
	1	—0,80	—0,78	—0,90 ^{а)}	—0,8
	9	—1,25	—1,21	—1,37 ^{а)}	—1,2
Фенантрен	2	—0,31	—0,32	Широкий сигнал с максимумом интенсивности при —0,4 ^{г)}	—0,4 ^{г)}
	3	—0,38	—0,37		
	1	—0,76	—0,74		
	10	—0,88	—0,86		
	4	—1,19	—1,21		
Пирен	1		—0,56		
	2		—0,98		—0,8
	3		—1,09		
Хризен	3		—0,36		
	2		—0,42		—0,6
	4		—0,80		
	5		—0,98		
	1		—1,35		
	6		—1,45		—1,4

а) Из [456].

б) Неопубликованные результаты, полученные в лаборатории авторов.

в) Расстояние между сигналами от протонов в положении 1 и 2 установлено при помощи полного анализа спектра (раздел 6-7).

г) Этот сигнал идентифицирован при помощи сравнения спектра фенантрена со спектром 10-монодейтерофенантрена.

разбавлению. Результаты этого исследования тоже представлены в табл. 39. В этой же таблице помещены результаты экстраполяции экспериментальных данных к бесконечному разведению в диоксане и величины химических сдвигов, вычисленные по уравнению (11-2). Таким образом, как видно из табл. 39, простая и видоизмененная модели π -электронных токов приводят, по существу, к одинаковым результатам.

По-видимому, нет оснований ожидать, что более точный расчет, не учитывающий, однако, неравномерности в распределении плотности заряда на углеродных атомах бензольных ядер и отклонений строения молекул от плоской конфигурации, приведет к значительно более точным результатам, чем простейшая модель кольцевого тока. Весьма возможно также, что некоторые расхождения между наблюдаемыми химическими сдвигами и рассчитанными по теории кольцевого тока обусловлены наличием в ряде соединений стерических затруднений. Действительно, водородные атомы, присоединенные к углеродным атомам 4, 5 в фенантрене и к атомам 1, 12 в 3, 4-бензфенантрене, расположены очень близко один к другому. Исследования, проведенные при помощи дифракции рентгеновских лучей, показали [188], что плоская конфигурация молекулы 3,4-бензфенантрена нарушена вследствие стерических препятствий. Рид [378] предпринял попытку установить величину химического сдвига резонансного сигнала, обусловленного стерическим эффектом. Для этой цели было синтезировано соединение, структурная формула молекулы которого изображена на рис. 88.

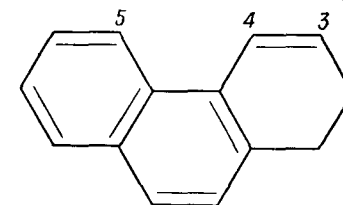


Рис. 88.

Рид предположил, что при отсутствии стерического эффекта величина химического сдвига между сигналами от водородных атомов, присоединенных к атомам углерода 5 и 3, и между сигналами от водородных атомов, находящихся в положениях 4 и 3, определяется моделью кольцевых токов. Идентификация протонных сигналов от водородных атомов, присоединенных к углеродным атомам 3 и 4, была произведена при помощи изучения спектра соответствующего дейтерозамещенного соединения. В результате величина химического сдвига (δ_H , — δ_H) оказалась на 0,44 м. д. больше рассчитанной при помощи модели кольцевого тока. Итак, протонный сигнал от атома водорода, присоединенного к углеродному атому 4, находится в области более слабого поля, чем ожидалось по теоретическому расчету. Следует заметить, что Риду не

удалось провести не вызывающую сомнений идентификацию сигнала от атома водорода, находящегося в положении 5. Предположительно установив местонахождение этого сигнала, он нашел, что химический сдвиг ($\delta_{H_5} - \delta_{H_3}$) тоже примерно на 0,44 м. д. больше, чем теоретическая величина. И опять оказалось, что сигнал от атома водорода, присоединенного к углеродному атому 5, находится в области более слабого поля по сравнению с рассчитанной величиной. Рид считает, что сопряжение связи углеродных атомов 3 и 4 с нафталиновым кольцом не влияет на химический сдвиг протонного сигнала от атома водорода, присоединенного к углеродному атому 4, и, следовательно, что упомянутые выше расхождения теоретических и экспериментальных данных обусловлены наличием стерического эффекта. Однако, как показано в разделе 11-3, сопряжение связей может вызывать смещение протонных сигналов на расстояние до 0,6 м. д. (в сторону более слабого поля).

6. Азулен. На рис. 89 приведены протонные спектры жидкого азулена (при 125°) и его растворов в диоксане [403]. Общепринятая нумерация углеродных атомов в молекуле азулена показана на рис. 90. Спектр трех протонов пятичленного кольца, из которых два (H_1 и H_3) эквивалентны, должен соответствовать рассмотренному в разделе 6-5 спектру типа AB_2 . Сравнивая между собой протонные спектры трех растворов азулена с различной степенью разбавления в диоксане (рис. 89), можно установить, что расстояния и распределение интенсивности в группе линий, обозначенных a , b , c , d и e , почти не меняются. Если из спектра, представленного на рис. 89, 1, выделить эти линии, то получим две группы линий, которые изображены на рис. 90. Группа линий, показанная на рис. 90, 1 представляет собой спектр типа AB_2 и, следовательно, обязана своим возникновением протонам пятичленного кольца азулена. Этот вывод подтверждается спектрами 1-метил- и 2-метилазулена.

Протонный спектр семичленного кольца азулена (рис. 90, 2) получен вычитанием из наблюдаемого спектра (рис. 89, 3) сигналов от протонов пятичленного кольца и поэтому не особенно точен. Анализ этого спектра был произведен при упрощающем предположении о том, что спин-спиновое взаимодействие между несмежными протонами семичленного кольца можно не учитывать. Спин-спиновое взаимодействие между протонами, принадлежащими разным кольцам, тоже не учитывалось. Результаты полного анализа, построенного на этих предположениях, представлены в табл. 40. Положение химических сдвигов протонных сигналов для раствора азулена в диоксане с концентрацией 3 мол. % (такое разведение вполне достаточно для сведения к

минимуму концентрационного эффекта) схематически представлено на рис. 91, а. Над каждой линией помещен номер углерод-

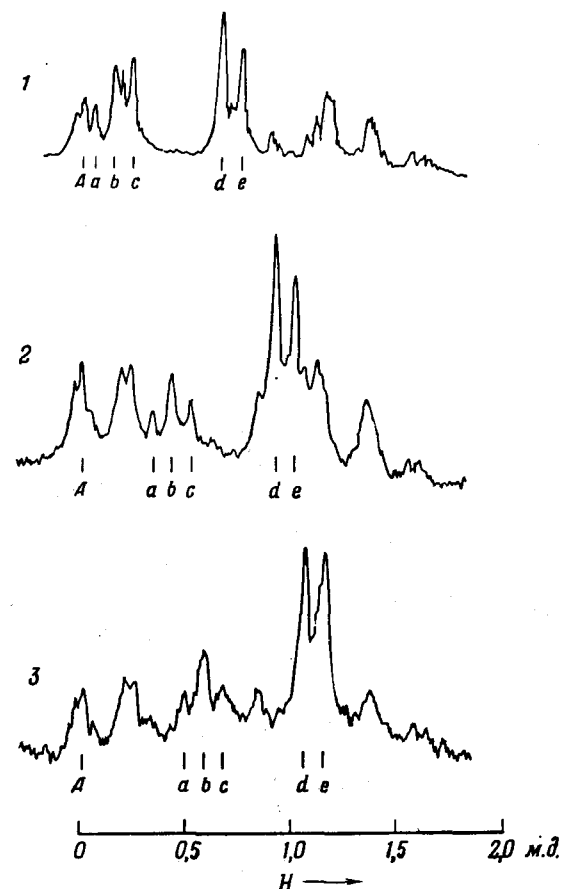


Рис. 89. Протонный магнитный спектр азулена при 40 Мгц (Шнейдер, Бернштейн и Попп [403]).

1 — для жидкого азулена при 125°; 2 — раствор азулена в диоксане с концентрацией 20 мол. %; 3 — раствор азулена в диоксане с концентрацией 3 мол. %.

ного атома, к которому присоединен соответствующий атом водорода. Высота линий пропорциональна относительной интенсивности соответствующего сигнала.

Можно ожидать, что величину химического сдвига сигналов от различных протонов азулена определяют главным образом

следующие два фактора: 1) кольцевой ток в ароматических циклах и 2) неравномерное распределение локальной плотности

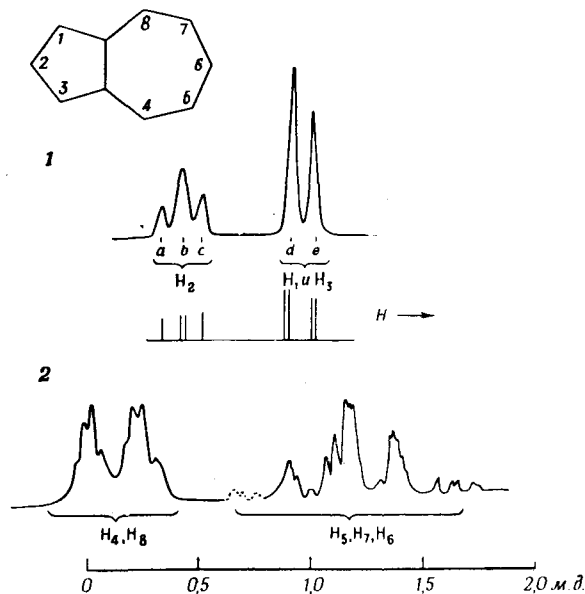


Рис. 90. Резонансные спектры протонов пяти- и семичленного кольца азулена [403].
1 — спектр пятичленного кольца; 2 — спектр семичленного кольца.

электронного облака на углеродных атомах, приводящее к различному экранированию соседних протонов. Второй фактор

Таблица 40
ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ (в м. д.) И КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (в га) ДЛЯ АЗУЛЕНА [403]

Разведение	Для пятичленного кольца	Для семичленного кольца
Раствор 3 мол. %	$\delta_1 - \delta_2 = 0,52$ $J_{1,2} = 3,5$	$\delta_8 - \delta_4 = 0,92$ $\delta_5 - \delta_4 = 1,32$ $J_{4,5} = J_{5,6} = 10,0$
Раствор 20 мол. %	$\delta_1 - \delta_2 = 0,54$ $J_{1,2} = 3,5$	
Жидкий азулен (125°)	$\delta_1 - \delta_2 = 0,60$ $J_{1,2} = 3,8$	

должен быть ярче выражен в случае небензольных ароматических соединений, чем бензольных, так как для последних элементарная теория молекулярных орбит предсказывает равномерное распределение плотности электронного облака на атомах углерода [355].

Химические сдвиги протонных сигналов азулена, обусловленные кольцевыми токами*, вычислены по соотношениям типа (11-2) и схематически представлены на рис. 91, б в том же масштабе, что и экспериментальные результаты на рис. 91, а. Сравнивая эти рисунки, нетрудно заметить, что теоретический спектр занимает слишком узкую область и что сигналы от протонов H_1 и H_3 расположены в области относительно слабого поля, тогда как в экспериментальном спектре эти сигналы находятся в области более сильного поля.

Влияние неравномерного распределения электронной плотности на протонный спектр азулена с трудом поддается количественной оценке. Все же интересно попытаться хотя бы качественно связать порядок расположения сигналов в спектре с распределением плотности облака π -электронов. На рис. 91, г показано распределение эффективных зарядов, рассчитанное Паризером [319]. Если предположить, что смещение протонного сигнала в сторону более сильного поля пропорционально

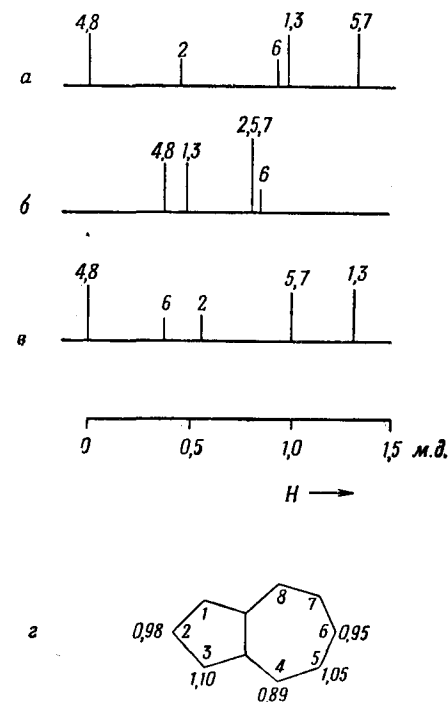


Рис. 91. Экспериментальные и вычисленные значения химических сдвигов для азулена.

а — экспериментальные значения для раствора в диоксане с концентрацией 3 мол. % (высота линий пропорциональна интенсивности, цифры указывают положение соответствующих водородных атомов); б — вычисленные значения, полученные на основе теории кольцевого тока; в — порядок расположения сигналов, полученный исходя из неравномерного распределения плотности электронного облака; г — эффективные заряды в молекуле азулена.

* Квантово-механическая теория указывает на приблизительное равенство сил кольцевых токов, текущих в двух азуленовых циклах [339].

плотности облака π -электронов на углеродном атоме, к которому присоединен данный атом водорода, то порядок расположения сигналов должен быть таким, какой показан на рис. 91, в. Для этого рисунка шкала химических сдвигов не имеет большого значения, так как в данном случае нас прежде всего интересует порядок расположения сигналов. Интересно отметить, что при таком рассмотрении правильно предсказываются местонахождение сигнала от протонов H_4 и H_8 в области относительно слабого поля, относительно расположение сигналов от протонов H_2 , H_1 , H_3 и сигналов от протонов H_6 , H_5 , H_7 . Таким образом, при учете влияния обоих факторов получается спектр азулена, сходный с наблюдаемым экспериментально; единственное отклонение заключается в относительном расположении сигналов от протонов H_2 и H_6 .

Спектр ацеплейядилена, неполностью исследованный в работе [403], как и следовало ожидать, имеет те же особенности, что и спектр азулена. Как и в том случае, теория кольцевого тока недостаточна для объяснения расположения протонных сигналов в спектре. Аналогичное положение имеет место и для других соединений с пяти- и семичленными ароматическими циклами, например аниона циклопентадиенила $C_5H_5^-$ и иона тропилия $C_7H_7^+$ [244a]. Для двух последних соединений расхождение между теорией кольцевого тока и экспериментальными данными может быть отнесено за счет влияния плотности заряда. Именно, можно считать, что отрицательный заряд иона $C_5H_5^-$ вызывает более сильное экранирование протонов, а положительный заряд иона $C_7H_7^+$ ведет к более слабому экранированию.

Весьма интересный вопрос о влиянии разбавления на протонный спектр азулена будет подробно рассмотрен в разделе 16-3. Посредством изучения спектров азулена, растворенного в концентрированных H_2SO_4 и D_2SO_4 , было доказано наличие протонного обмена [138].

11-5. ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА

В табл. 41 приведена классификация возможных спектров протонов ароматического ядра производных бензола в зависимости от природы и положения заместителя. Как видно из таблицы, эти спектры могут состоять или из очень большого числа компонент или, в случае достаточно малых величин химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, из одной линии, образовавшейся в результате наложения неразрешенных

Таблица 41

ВОЗМОЖНЫЕ ВИДЫ СПЕКТРОВ ПРОТОНОВ АРОМАТИЧЕСКОГО ЯДРА
ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Положение заместителей	Симметричное замещение	Несимметричное замещение
Моно	AB_2C_2 , AB_2X_2	ABCD, ABXY и т. д.
1, 2	A_2B_2 , A_2X_2	ABCX и т. д.
1, 3	AB_2C , AB_2X	A_2B_2 , A_2X_2
1, 4	A_4	ABC, ABX
1, 2, 3	AB_2 , AX_2	ABC, ABX
1, 2, 4		ABC, ABX, AB_2
1, 3, 5	A_3	AB, AX
1, 2, 3, 4	A_2	AB, AX
1, 2, 3, 5	A_2	AB, AX
1, 2, 4, 5	A_2	AB, AX
Пента	A	

компонент. На рис. 92 в качестве примера приведены два спектра протонов ароматического ядра монозамещенных бензола, представляющие собой типичные спектры вида AB_2C_2 . Очевидно, что в зависимости от природы заместителя спектр может занимать участок в области как более сильного, так и более слабого поля относительно протонного сигнала от незамещенного бензола или толуола.

Корио и Дейли [105] тщательно исследовали влияние заместителя в монозамещенных бензола на химические сдвиги сигналов от протонов бензольного ядра. Свои измерения они провели для растворов в циклогексане с концентрацией 50 об. %, причем протонный сигнал от циклогексана был взят в качестве опорного. Вследствие этого отпадает необходимость введения поправки на объемную восприимчивость, хотя характерное для ароматических соединений влияние степени разведения на положение линий несомненно остается. Так как Корио и Дейли пытались идентифицировать сигналы от водородных атомов, находящихся в *мета*- и *пара*-положениях, пользуясь лишь неполностью разрешенными спектрами, то никак нельзя быть уверенным в достаточной точности полученных ими значений химических сдвигов. Наиболее интенсивный сигнал спектра они приписывают атомам водорода, находящимся в *пара*-положении [105]. Для спектра нитробензола такая идентификация была проверена путем сравнения со спектром дейтерированного в *пара*-положении нитробензола*.

* Неопубликованные данные авторов.

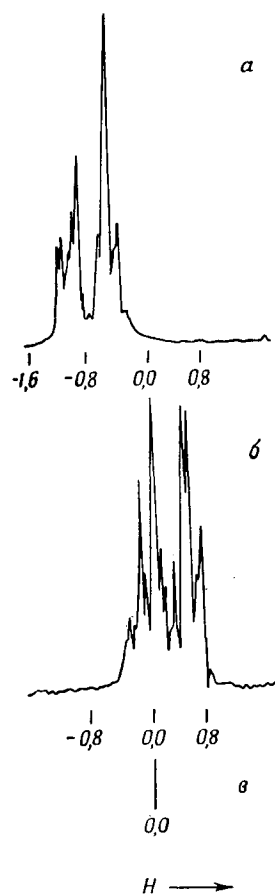
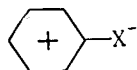


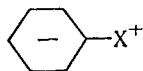
Рис. 92. Некоторые типичные спектры протонов ароматического ядра монозамещенных бензола (значения химических сдвигов приведены в м. д. относительно сигнала от диоксана с учетом поправки на объемную восприимчивость).

а — спектр нитробензола; б — спектр анилина; в — положение неразрешенного сигнала от протонов ароматического ядра толуола.

В табл. 42, наряду с результатами исследования Корио и Дейли, приведены и другие данные [71, 68], полученные посредством экстраполяции к бесконечному разведению в CCl_4 (для исключения влияния ассоциации). Соединения, перечисленные в табл. 42, можно разделить на три группы по принципу, схематически представленному на рис. 93. К первой группе отнесены те монозамещенные бензола, спектры которых совершенно явно смещены в сторону относительно более слабого поля по сравнению с сигналом от бензола (отрицательная величина δ). Содержащиеся в молекулах этих соединений заместители представляют собой электроноакцепторные группы. Как заметил впервые Шулеры [417], введение в молекулу бензола таких заместителей вызывает смещение сигналов от протонов бензольного ядра в сторону более слабого поля относительно сигнала от незамещенного бензола. Уменьшение экранирования протонов бензольного ядра он объяснил появлением мезомерной структуры:



Другую группу составляют соединения, молекулы которых содержат заместители, способствующие увеличению плотности электронного облака бензольного ядра (положительные величины δ). Вследствие наличия мезомерной структуры:



спектры таких соединений расположены в области более сильного поля, чем протонный сигнал от бензола [417]. Кроме того, очевидно, что для большинства соединений первой группы сигнал

Таблица 42

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ СИГНАЛОВ ОТ АТОМОВ ВОДОРОДА, НАХОДЯЩИХСЯ В ОРТО-, МЕТА- И ПАРА-ПОЛОЖЕНИЯХ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Заместитель	Химические сдвиги, м. д. относительно бензола			
	δ_o а)	δ_m а)	δ_p а)	δ_p б)
NO_2	-0,97	-0,30	-0,42	-0,45
CHO	-0,73	-0,23	-0,37	-0,35
COCl	-0,90	-0,23	-0,30	
COOCH_3	-0,93	-0,20	-0,27	
COCH_3	-0,63	-0,20	-0,27	
CN	-0,30	-0,30	-0,30	-0,32
COOH	-0,63	-0,10	-0,17	
CCl_3	-0,80	-0,17	-0,23	
CHCl_2	-0,13	-0,13	-0,13	
CH_2Cl	0	0	0	
CH_3	0,10	0,10	0,10	0,18
C_2H_5	0,07	0,07	0,07	
CH_2OH	0,07	0,07	0,07	
CH_2NH_2	0,03	0,03	0,03	
F	0,40	0,13	0	
Cl	0	0	0	-0,02
Br	0	0	0	-0,05
I	-0,30	0,17	0,10	0,05
OCH_3	0,23	0,23	0,23	0,40
OH	0,37	0,37	0,37	
NH_2	0,77	0,13	0,40	
$\text{NH}(\text{CH}_3)$	0,80	0,30	0,57	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$				0,05
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,50	0,20	0,50	

а) Данные Корио и Дейли [105] для растворов в циклогексане (концентрация 50 об. %).

б) Экстраполированные значения для бесконечного разбавления в CCl_4 (данные Ботнер-Бая и Глика [71]).

от атома водорода, находящегося в орто-положении, будет наблюдаться в области более слабого поля, чем сигнал от водородного атома в пара-положении, который в свою очередь будет наблюдаться в области более слабого поля, чем сигнал от атома водорода в мета-положении (т. е. $\delta_o < \delta_p < \delta_m$). В то же время в спектрах соединений второй группы (с электронодонорными заместителями) сигналы от протонов бензольного ядра рас-

положены в следующем порядке: $\delta_m < \delta_n < \delta_o$ (сигнал от атома водорода, находящегося в орто-положении, теперь наблюдается в области наиболее сильного поля). Наконец, некоторые электроноакцепторные или электронодонорные заместители почти или совсем не изменяют положения протонных сигналов от соответствующих монозамещенных бензола по сравнению с сигналом от незамещенного бензола. В спектрах таких соединений сигнал от протонов бензольного ядра не расщепляется на отдельные линии, соответствующие орто-, мета- и пара-положениям водородных атомов. Согласно результатам, опубликованным Корио и Дейли [105], в таких молекулах индуктивный эффект заместителя частично компенсируется эффектом сопряжения.

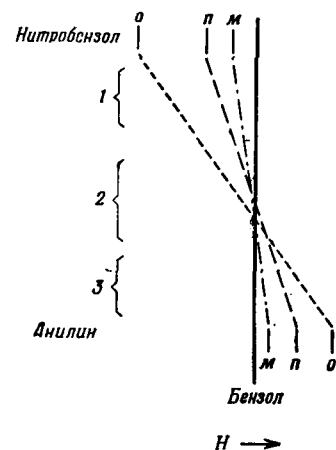


Рис. 93. Схематическое изображение взаимосвязи между химическими сдвигами сигналов от водородных атомов, находящихся в орто-, мета- и пара-положениях в молекулах монозамещенных бензола, в случае электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. 1 — электроноакцепторные заместители ($\delta_o < \delta_n < \delta_m$); 2 — сигналы, соответствующие орто-, мета- и пара-положениям атомов водорода, не разрешены; 3 — электронодонорные заместители ($\delta_m < \delta_n < \delta_o$).

шая постоянная экранирования), а в спектре анилина (заместитель — электронодонорная группа) — в области наиболее сильного поля (наибольшая постоянная экранирования). В первом случае эти протоны слабее экранированы, чем протоны незамещенного бензола, а во втором случае экранированы сильнее (рис. 93). Далее, так как электроноакцепторные заместители являются мета-ориентирующими для реакций электрофильного замещения в бензольном ядре, то для атома водорода, находящегося в мета-положении, постоянная экранирования будет иметь наибольшую величину. Следовательно, в спектре нитробензола протонный сигнал, соответствующий мета-поло-

жению водородного атома, должен находиться в области наиболее сильного поля. Электронодонорные заместители ориентируют в орто- и пара-положения; поэтому, в спектре анилина сигналы от водородных атомов, находящихся в орто- и пара-положениях бензольного ядра, должны находиться в области более сильного поля относительно сигнала, соответствующего мета-положению атома водорода. По-видимому, все характерные особенности протонных спектров монозамещенных бензола могут быть объяснены различным соотношением подобных эффектов.

Порядок расположения сигналов в протонных спектрах монозамещенных бензола с сильными электроноакцепторными и электронодонорными заместителями можно качественно рассмотреть с точки зрения индуктивного и мезомерного эффектов. Например, в спектре нитробензола (заместитель — электроноакцепторная группа) сигнал от ближайших к замещающей группе атомов водорода (т. е. находящихся в орто-положении), как и ожидалось, находится в области наиболее слабого поля (наимень-

шему водородного атома, должен находиться в области наиболее сильного поля. Электронодонорные заместители ориентируют в орто- и пара-положения; поэтому, в спектре анилина сигналы от водородных атомов, находящихся в орто- и пара-положениях бензольного ядра, должны находиться в области более сильного поля относительно сигнала, соответствующего мета-положению атома водорода. По-видимому, все характерные особенности протонных спектров монозамещенных бензола могут быть объяснены различным соотношением подобных эффектов.

Корио и Дейли [105], а также Ботнер-Бай и Глик [68] приняли попытку найти взаимосвязь между химическими сдвигами сигналов от атомов водорода, находящихся в орто-, мета- и пара-положениях, и константой Гамметта σ для соединений, перечисленных в табл. 42. В результате была обнаружена линейная зависимость между химическим сдвигом для пара-положения и соответствующей константой Гамметта σ [68]. Количественное выражение влияния индуктивного и мезомерного эффектов на величину химического сдвига для орто-, мета- и пара-положений атомов водорода можно установить при помощи разделения константы Гамметта σ на индуктивную ($\sigma_{\text{инд}}$) и мезомерную ($\sigma_{\text{мез}}$) составляющие. Это удалось сделать Тафту [434] по данным магнитного резонанса на ядрах фтора для монозамещенных фторбензола [164]. Оказалось, что смещение резонансного сигнала от атома фтора, находящегося в мета-положении, полностью определяется индуктивным эффектом заместителя, а от находящегося в пара-положении — линейной комбинацией индуктивного и мезомерного эффектов. (Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе 12-6). Влияние заместителя, находящегося в орто-положении, может усложняться стерическим эффектом, но при отсутствии последнего положение сигнала от соседнего водородного атома также должно зависеть только от индуктивного и мезомерного эффектов. Согласно Тафту, химические сдвиги для орто-, мета- и пара-положений водородных атомов линейно зависят от $\sigma_{\text{инд}}$ и $\sigma_{\text{мез}}$:

$$\delta_o = A\sigma_{\text{инд}} + B\sigma_{\text{мез}}$$

$$\delta_m = -A'\sigma_{\text{инд}}$$

$$\delta_n = -A''\sigma_{\text{инд}} - B''\sigma_{\text{мез}}$$

где A , B , A' , A'' и B'' — в общем случае не равные друг другу постоянные коэффициенты. Такая линейная зависимость в случае протонного резонанса существует лишь между δ_n (при экстраполяции к бесконечному разведению) и величинами $\sigma_{\text{инд}}$ и $\sigma_{\text{мез}}$, взятыми из табл. 60, стр. 395. Вероятно, при наличии

более точных значений химических сдвигов сигналов от орто- и мета-водородных атомов и в этом случае можно получить аналогичные зависимости (сходные с установленными Тафтом).

На установке с разрешающей способностью 10^{-7} Батдорф [31] исследовал химические сдвиги сигналов от протонов бензольного ядра для нескольких полизамещенных бензола. При таком разрешении спектры этих протонов для большинства соединений представляют собой одну неразрешенную линию. Спектры некоторых пара-дизамещенных бензола состоят из двух эквидистантных дублетов, образующих симметричный квадруплет, внешние компоненты которого менее интенсивны, чем внутренние. Такой вид спектра обязан своим происхождением недостаточно высокому разрешению, при котором невозможно заметить слабое спин-спиновое взаимодействие между протонами, находящимися в противоположных углах шестичленного цикла. Следовательно, наблюдаемые квадруплеты представляют собой спектры типа АВ.

Гутовский и соавторы [164] показали, что химический сдвиг сигналов от фтора для полизамещенных фторбензола приблизительно аддитивно зависит от влияния заместителей, находящихся в орто-, мета- и пара-положениях. Аналогичный факт отметили Корно и Дейли [105] для протонных химических сдвигов в спектрах 1,3-диметил-2-нитробензола и 2,4-диметилнитробензола. Соответствующая аддитивная схема выглядит примерно следующим образом. Пусть химические сдвиги для атомов водорода, находящихся в орто-, мета- и пара-положениях в молекулах замещенных бензола C_6H_5X и C_6H_5Y , имеют соответственно следующие значения: X_o , X_m , X_p и Y_o , Y_m , Y_p (относительно сигнала от незамещенного бензола). Тогда химические сдвиги для атомов водорода, находящихся в положениях 2 и 3 в молекуле дизамещенного 1X, 4Y-бензола, соответственно равны $X_o + Y_m$ и $X_m + Y_o$.

Метилпроизводные бензола. Спектры протонов бензольного ядра метилпроизводных бензола состоят из одного нерасщепленного сигнала. Исключение составляет только спектр м-ксилола, в котором видно ясно выраженное расщепление этого сигнала*. Химический сдвиг сигналов от протонов бензольного

* Гофман [191а] наблюдал в спектре мезитилена широкий сигнал от протонов бензольного ядра, что указывает на наличие спин-спинового взаимодействия этих протонов с протонами метильной группы. Сигнал от метильной группы представлял собой эквидистантный квартет с распределением интенсивности 1:3:3:1 и расстоянием между компонентами 0,6 гц. Такая форма сигнала свидетельствует о том, что константы спин-спинового взаимодействия протонов группы CH_3 с каждым из трех протонов бензольного ядра одинаковы. Это спин-спиновое взаимодействие было приписано сверхсвязыванию между орбитами метильной группы и орбитами π -электронов.

ядра и протонов метильных групп зависит, однако, от числа и положения замещающих метильных групп. В табл. 43 приведены значения химических сдвигов для метилпроизводных бензола относительно сигнала от воды как внешнего эталона, полученные экстраполяцией к бесконечному разведению в CCl_4 .

Таблица 43

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Соединение	Химический сдвиг, м. д. относительно воды как внешнего эталона	
	сигнал от протонов ароматического ядра; экстраполировано к бесконечному разведению в CCl_4	сигнал от протонов группы CH_3 ; экстраполировано к бесконечному разведению в CCl_4 а)
Бензол	-2,52	
Толуол	-2,35	2,45
о-Ксилол	-2,25	2,56
м-Ксилол	-2,12	2,50
п-Ксилол	-2,20	2,52
1, 2, 4-Триметилбензол	-2,05	2,59 (1) 2,62 (2)
1, 3, 5-Триметилбензол	-1,85	2,60
1, 2, 3, 5-Тетраметилбензол	-1,87	2,72 (1) 2,62 (3)
1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол	-1,97	2,65
Пентаметилбензол	-1,87	2,67
Гексаметилбензол		2,62

а) Цифры в скобках указывают на относительную интенсивность данного сигнала.

Влияние разведения на величину химического сдвига будет подробно рассмотрено в разделе 16-2. Значения химических сдвигов, экстраполированные к бесконечному разведению в одном и том же растворителе, не требуют введения поправки на объемную восприимчивость и не зависят от концентрационных эффектов, характерных для ароматических соединений. Следовательно, эти данные можно принять за основу при рассмотрении влияния замещения на положение линий в спектрах метилпроизводных бензола. Как и следовало ожидать, введение электронодонорных заместителей смещает сигналы от протонов бензольного ядра в сторону более сильного поля по отношению к сигналу от бензола. Увеличение числа замещающих метиль-

ных групп влечет за собой возрастание смещения сигналов. Исходя из этих же соображений, следует ожидать, что протонные сигналы от метильных групп не будут изменять своего положения при изменении числа и местоположения этих групп. Однако экспериментальные результаты указывают на небольшое возрастающее смещение этого сигнала в сторону более сильного поля при увеличении числа замещающих групп.

Хлорпроизводные бензола. В табл. 44 приведены экстраполированные к бесконечному разведению в CCl_4 значения химических сдвигов сигналов от протонов ароматического ядра хлорпроизводных бензола относительно воды, заключенной в капилляре, который находится внутри ампулы с исследуемым веществом. За исключением представленных на рис. 94, спектры этих соединений состоят из одной линии. Правда, сигнал от хлорбензола имеет едва заметную тонкую структуру. Для трех спектров, представленных на рис. 94 *а, в, г*, проведен подробный анализ и вычислены значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, которые приведены на этих же рисунках. Если предположить, что для 1,2,4-трихлорбензола $J_{3,6} \ll J_{3,5}$ (что представляется разумным, если принять во вни-

Таблица 44

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ СИГНАЛОВ ОТ ПРОТОНОВ АРОМАТИЧЕСКОГО ЯДРА ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭКСТРАПОЛЯЦИЕЙ К БЕСКОНЕЧНОМУ РАЗВЕДЕНИЮ В CCl_4

(В герцах относительно сигнала от воды как внешнего эталона, при 40 Мгц)

Соединение	Сдвиг	Отнесение
Бензол	—101	Протон А Протон В
Хлорбензол	— 98	
о-Дихлорбензол	—106	
м-Дихлорбензол	— 96	
п-Дихлорбензол	— 99	
1, 2, 3-Трихлорбензол	—104	B_2 А
1, 3, 5-Трихлорбензол	— 95	
1, 2, 4-Трихлорбензол	—109,4	С А В
	—107,1	
	—100	
1, 2, 3, 4-Тетрахлорбензол	—101,5	
1, 2, 4, 5-Тетрахлорбензол	—105	

мание относительные расстояния между протонами), то идентификация сигналов спектра этого соединения будет выглядеть так, как указано в табл. 44. Для о-дихлорбензола вычислена только разность химических сдвигов сигналов от протонов А

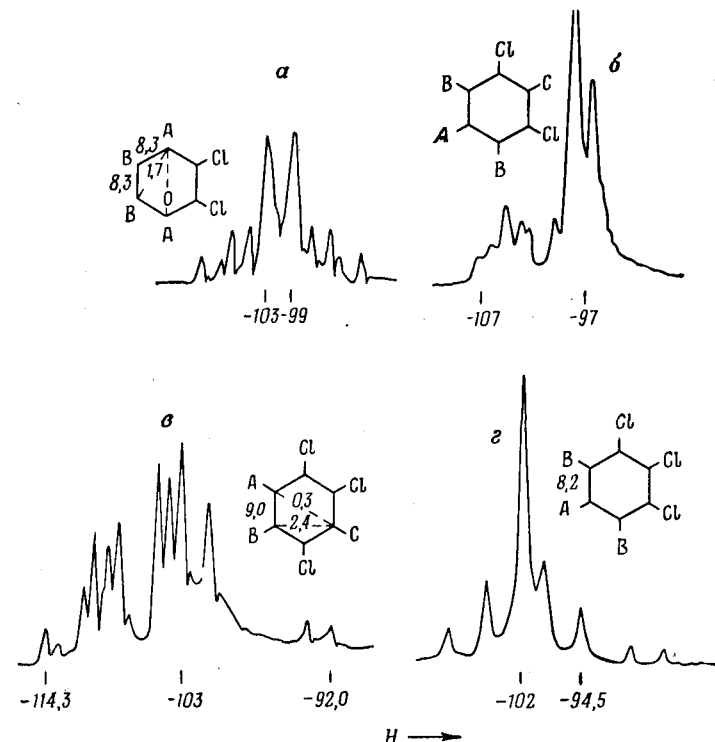


Рис. 94. Протонные резонансные спектры некоторых хлорпроизводных бензола при 40 Мгц. Положение сигналов указано в герцах по отношению к сигналу от воды, помещенной в капилляр. Химические сдвиги для наиболее интенсивных линий экстраполированы к бесконечному разведению в CCl_4 .

а — спектр о-дихлорбензола ($|\delta_A - \delta_B| = 10,1$ гц); *б* — спектр м-дихлорбензола; *в* — спектр 1,2,3-трихлорбензола ($\delta_B - \delta_A = 7,1$ гц, $\delta_A - \delta_C = 2,3$ гц); *г* — спектр 1,2,4-трихлорбензола ($\delta_A - \delta_B = 9,2$ гц).

и В. Однако по аналогии со спектрами 1, 2, 3- и 1, 2, 4-трихлорбензола можно, по-видимому, считать, что сигнал, расположенный в области более слабого поля, принадлежит протонам А. Вся область, в которой расположены сигналы от этих соединений, весьма невелика, что сильно затрудняет выяснение влияния замещения.

11-6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

а. Гетероциклические насыщенные соединения. В табл. 45 приведены измеренные Гутовским, Ратледжом, Тамресом и Сирлсом [171] химические сдвиги протонного резонанса для соединений, молекулы которых представляют собой трех-, четырех-, пяти- и шестичленные насыщенные циклы, содержащие атомы кислорода, серы или азота. Химические сдвиги сигналов от протонов группы CH_2 , находящейся в α - или β -положениях относительно гетероатома, определены по отношению к сигналу от воды с точностью $\pm 0,3$ м. д.

Таблица 45

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ СИГНАЛОВ ОТ ПРОТОНОВ α - И β -МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ НАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение*	Химический сдвиг, м. д. относительно сигнала от воды	
	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$
$(\text{CH}_2)_2\text{O}$	2,6	
$(\text{CH}_2)_3\text{O}$	0,6	2,5
$(\text{CH}_2)_4\text{O}$	1,7	3,4
$(\text{CH}_2)_5\text{O}$	1,6	3,9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,5	
$(\text{CH}_2)_2\text{S}$	2,3	
$(\text{CH}_2)_3\text{S}$	1,9	1,9
$(\text{CH}_2)_4\text{S}$	2,9	2,9
$(\text{CH}_2)_5\text{S}$	2,9	3,4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	3,0	
$(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	3,7	
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}$	2,3	1,6
$(\text{CH}_2)_4\text{NH}$	1,9	3,0
$(\text{CH}_2)_5\text{NH}$	2,5	3,6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	3,0	

Рассмотрим зависимость химического сдвига протонного резонанса для α -метиленовой группы от общего числа цикличес-

* Для циклов, содержащих атом азота, более точные значения сдвигов приведены в [500]. — Прим. перев.

ских атомов углерода. В случае циклических окисей и сульфидов сигнал от этой группы находится в области наиболее слабого поля в спектрах тех соединений, молекулы которых содержат четырехчленные циклы, а в случае циклических иминов — пятичленные циклы*. Изучение основности циклических иминов по отношению к триметилбору [76], циклических эфиров относительно хлороформа и дейтерированного метилового спирта [408, 409] и циклических сульфидов относительно фтористого бора [437] показало, что основность в зависимости от числа атомов в цикле возрастает в ряду: четырех-, пяти-, шести-, трехчленные циклы. Анализируя положение сигнала от протонов α -метиленовой группы, Гутовский, Ратледж, Тамрес и Сирлс [171] пришли к следующему выводу. Если предположить, что положение сигнала в области более слабого поля свидетельствует об относительно меньшей плотности электронного облака группы CH_2 (более слабое экранирование), которая может компенсироваться за счет большей плотности электронного облака гетероатома, то в случае трехчленного цикла плотность электронного облака гетероатома меньше, чем в случае четырехчленного цикла. Этот вывод согласуется с результатами исследований основности. Спектры других насыщенных гетероциклических соединений, таких, как ацетилированные сахара и паральдегиды, будут рассмотрены в гл. 14.

Протонный спектр морфолина $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ состоит из двух одинаковых, весьма интенсивных сигналов от протонов групп CH_2 при 1,1 и 2,3 м. д. [286]. Из сравнения со спектрами шестичленных циклических эфиров и иминов видно, что сигнал при 1,1 м. д. принадлежит группе CH_2 , находящейся в α -положении относительно кислородного атома, а сигнал при 2,3 м. д. — группе CH_2 в β -положении относительно атома азота.

б. Гетероциклические ненасыщенные соединения. *Пиридин*. Протонный спектр пиридина при высоком разрешении очень сложен и состоит из множества компонент (рис. 95). Вследствие наличия квадрупольной релаксации (раздел 10-3) в спектре пиридина не проявляется спин-спиновое взаимодействие между протонами и ядром азота. Поэтому этот спектр можно рассматривать таким же образом, как спектры монозамещенных бензола. Как было установлено в гл. 6, спектр пиридина относится

* Выводы, сделанные из данных для циклических иминов, не могут быть такими же надежными, как для других циклических соединений, вследствие того что в конденсированной фазе молекулы иминов связаны водородными связями. Поэтому зависимость силы водородных связей от числа атомов в цикле тоже может влиять на величину химического сдвига.

к спектрам типа AB_2X_2 . Посредством сопоставления с протонными спектрами соответствующих дейтерозамещенных пиридина было показано, что сигналы от водородных атомов, находящихся в α -положении, образуют группу X_2 , в β -положении — группу B_2 и в γ -положении — группу A [401]. Наблюдая протонный резонанс при частоте 60 Мгц, можно получить несколько

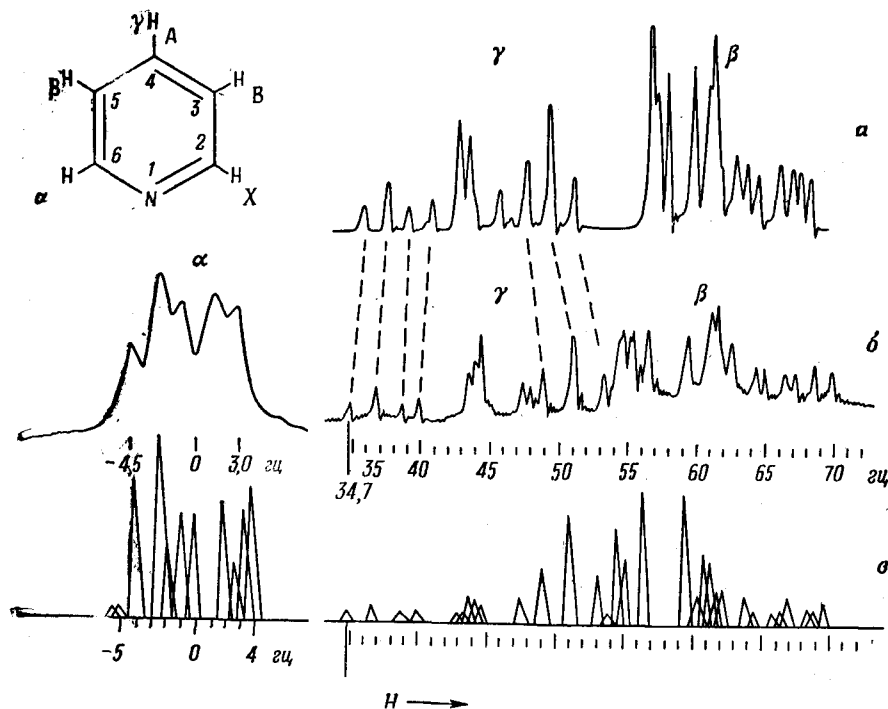


Рис. 95. Протонный резонансный спектр γ - и β -водородных атомов пиридина при 60 Мгц (а), полный экспериментальный (б) и рассчитанный (в) спектры пиридина при 40 Мгц (Шнейдер, Бернштейн и Попп [404]).

упрощенный спектр пиридина (рис. 95). Все же непосредственно для прямого теоретического анализа спектр слишком труден. Поэтому большинство значений констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов было определено по спектрам частично дейтерированных соединений [401]. Полный анализ спектра пиридина при 40 Мгц привел к следующим значениям химических сдвигов и констант спин-спинового взаимо-

действия (в предположении, что последние положительны) в герцах:

$$\begin{aligned} \nu_0(\delta_4 - \delta_2) &= 45,6 & \nu_0(\delta_3 - \delta_4) &= 15,0 \\ J_{2,3} &= 5,5 & J_{3,4} &= 7,5 \\ J_{2,4} &= 1,9 & J_{3,5} &= 1,6 \\ J_{2,5} &= 0,9 & J_{2,6} &= 0,4 \end{aligned}$$

Спектр, теоретически рассчитанный по этим значениям, вполне удовлетворительно совпадает с наблюдаемым при 40 Мгц (см. рис. 95).

Протонные спектры некоторых производных пиридина были исследованы [38, 26] при помощи аппаратуры, обладающей средним разрешением (около $1 \cdot 10^{-7}$). Результаты этих работ нельзя считать вполне надежными, так как измерение расстояния между центрами или максимумами неполностью разрешенных сигналов от β - и γ -водородных атомов не всегда соответствует измерению величины химического сдвига. Сравнивая основные особенности спектров монометилзамещенных пиридина (пиколины) [38, 26], можно оценить величину химического сдвига сигналов от α -, β - и γ -водородных атомов 2-, 3- и 4-метилпиридина относительно незамещенного пиридина. Интересно отметить, что путем простого сложения смещений сигналов (относительно пиридина) от α -, β - и γ -водородных атомов в спектрах соответствующих монометилпиридинов можно вычислить с точностью $\pm 0,15$ м.д. смещение максимумов сигналов, относимых к α -, β - и γ -водородным атомам диметил- и триметилпиридина [38, 26]. Например, химические сдвиги для α -, β - и γ -водородных атомов в спектре 2,3-диметилпиридина относительно сигнала от пиридина приблизительно равны сумме химических сдвигов для соответствующих атомов водорода в спектрах 2- и 3-метилпиридина.

Хинолин. Спектр жидкого хинолина приведен на рис. 96, а. Легко заметить, что квартет в области наиболее слабого поля и квартет в области наиболее сильного поля представляют собой ВХ-часть спектра типа АВХ, ожидаемого для водородных атомов, находящихся в положениях 4, 3 и 2 (обозначения см. на рис. 96, а). На этом рисунке также показано отнесение других сигналов, в частности сигнала от протона H_4 , имеющего, по-видимому, тоже квартетную структуру. Идентификация сигнала от протона H_8 вытекает из сравнения со спектром 8-метилхинолина, в котором этот сигнал отсутствует, или со спектром 4,7-диметилхинолина, в котором этот сигнал должен смещаться и сильно изменять свой вид (рис. 96, б). В результате анализа спектра протонного резонанса были установлены следующие

величины констант спин-спинового взаимодействия в хинолине:

$$J_{3,4} = 7,3 \text{ гц}, \quad J_{2,3} = 5,0 \text{ гц}, \quad J_{7,8} \approx 7 \text{ гц}.$$

Вполне очевидно, что протонный спектр 4,7-диметилхинолина состоит из одиночного сигнала от протона H_8 и двух кварте-

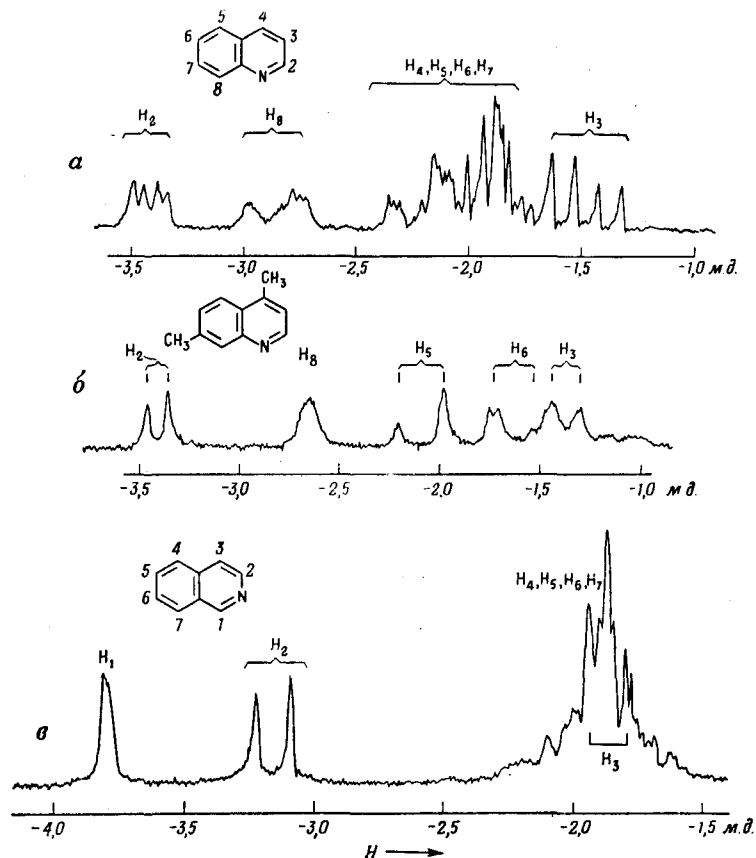


Рис. 96. Протонные резонансные спектры при 40 Мгц хинолина (а), 4,7-диметилхинолина (б) и изохинолина (в). Химические сдвиги отсчитываются от сигнала воды, заключенной в капиллярной трубке.

тов типа АВ, соответствующих магнитному резонансу протонов H_2 , H_3 и протонов H_5 , H_6 *. Ширина компонент сигналов от протонов H_6 и H_3 и сигнала от протона H_8 определяется нали-

* Спектр магнитного резонанса протонов H_2 и H_3 соответствует типу АХ. — Прим. перев.

чием неразрешенной тонкой структуры (квартет), обусловленной спин-спиновым взаимодействием с протонами соседних групп CH_3 . Константы спин-спинового взаимодействия $J_{2,3} = 4,9 \text{ гц}$ и $J_{5,6} = 8,3 \text{ гц}$ определены по расщеплениям соответствующих квартетов.

Изохинолин. Спектр жидкого изохинолина представлен на рис. 96, в. Дублет при $-3,2$ м.д. представляет собой часть квартета типа АВ, принадлежащего протонам H_2 и H_3 . По аналогии со спектром пиридина следует ожидать, что сигнал от протона

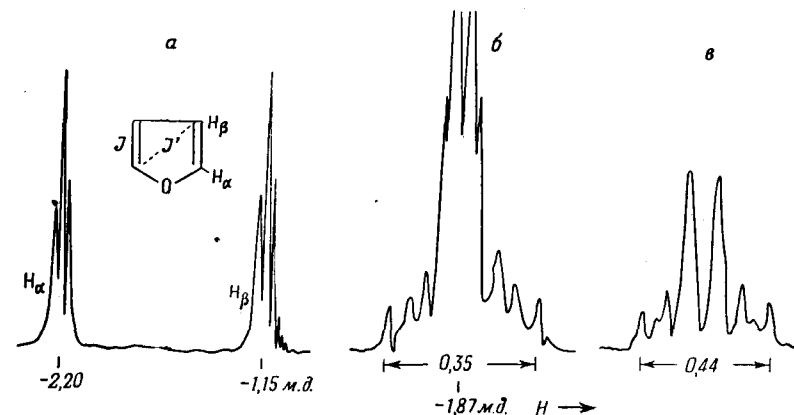


Рис. 97. Протонные резонансные спектры при 40 Мгц жидкого фурана (а), жидкого тиафена (б) и 20%-ного раствора тиафена в CCl_4 (в). Положение сигналов отсчитывается от сигнала воды, заключенной в капиллярной трубке.

H_2 будет находиться в области более слабого поля, чем сигнал от протона H_3 . Вследствие близости водородного атома H_1 к атому азота следует ожидать появления сигнала от H_1 в области наиболее слабого поля. По этому признаку легко найти этот сигнал в спектре. Константа спин-спинового взаимодействия $J_{2,3}$ равна 6,0 гц.

Фуран. Спектр жидкого фурана приведен на рис. 97, а. Сигналы от α - и β -водородных атомов имеют триплетную структуру и образуют спектр типа A_2X_2 . Такая структура спектра может быть удовлетворительно интерпретирована в предположении, что константа спин-спинового взаимодействия J' между протонами H_α и H_β , находящимися в противоположных углах пятичленного цикла, равна константе взаимодействия J между соседними протонами H_α и H_β [т. е. $J' = J$ (см. рис. 97, а)]. Для теоретического анализа спектра типа A_2X_2 равенство $J' = J$ соответствует $L = 0$ [уравнение (6-66)]. Последнее является необходимым и достаточным условием того, чтобы значения частот и

интенсивности, приведенные в табл. 21, характеризовали эквидистантный триплет с расщеплением $J = J' = 1,5$ гц и распределением интенсивности 1:2:1. Однако при достигнутой разрешающей способности ЯМР спектрометров триплетная структура этих сигналов будет наблюдаться и в случае $J \neq J'$. Для этого необходимо, чтобы $L \ll M$ и $L \ll K$ (см. табл. 21, стр. 176). Однако из спектра фурана невозможно получить никаких сведений относительно величин $J_{\alpha\alpha}$ и $J_{\beta\beta}$.

Метод протонного магнитного резонанса был применен для обнаружения и структурного анализа производных фурана [104,

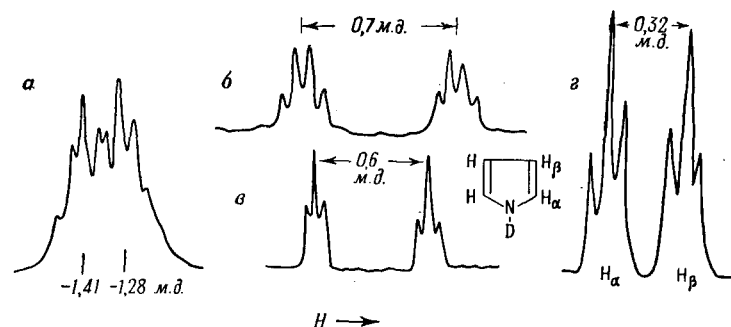


Рис. 98. Протонные спектры при 40 Мгц жидкого пиррола (а), 20%-ного раствора пиррола в ацетоне (б), 20%-ного раствора N-дейтеропиррола (в) и жидкого 2,3-диметилпиррола (г). Положение сигнала от пиррола отсчитывается от сигнала воды, заключенной в капиллярной трубке.

3], а также для выяснения положения заместителя в фурановом кольце кафестола и колумбина. Было показано, что лимонин представляет собой β-замещенный фуран [104].

Тиофен. На рис. 97, б показан протонный спектр жидкого тиофена, а на рис. 97, в — разбавленного раствора тиофена. Спектр жидкого тиофена представляет собой типичный спектр типа A_2B_2 . Увеличение химического сдвига при разбавлении приводит к некоторому упрощению внешнего вида спектра, правда недостаточному для превращения его в спектр типа A_2X_2 .

Пиррол. Спектр жидкого пиррола [3] представлен на рис. 98, а. При разбавлении пиррола ацетоном происходит увеличение расстояния между сигналами от α- и β-водородных атомов, которые представляют собой квартеты с распределением интенсивности 1:3:3:1 (рис. 98, б). Протонный сигнал от группы NH имеет относительно большую ширину, обусловленную наличием у ядра N^{14} квадрупольного момента, и находится в области гораздо более слабого поля. Ключ к объяснению про-

тонного спектра пиррола дает спектр N-дейтеропиррола (рис. 98, в), который состоит из двух эквидистантных триплетов. Из этого следует, что группировки типа A_2X_2 в молекулах пиррола и фурана дают сходные спектры вследствие того, что либо $J = J'$, либо $L \ll M$ и $L \ll K$. Для случая $J = J'$ найдено значение константы спин-спиновой взаимодействия, равное 2,1 гц. Чтобы объяснить причину происхождения квартетов в спектре пиррола (рис. 98, б), необходимо предположить, что константы спин-спиновой взаимодействия протона группы NH с протонами H_α и H_β одинаковы и равны константе взаимодействия между протонами H_α и H_β ($J_{\alpha\beta}$). В таком случае триплеты в спектре N-дейтеропиррола должны превратиться в спектре незамещенного пиррола в эквидистантные квартеты с распределением интенсивности 1:3:3:1 и с тем же расстоянием между компонентами, что и в триплете. Триплеты (с распределением интенсивности 1:2:1) в спектре N-дейтеропиррола разрешены хуже, чем в спектре фурана. Это объясняется тем, что в спектре C_4H_4ND компоненты триплетов представляют собой неразрешенные триплеты, обусловленные спин-спиновым взаимодействием протонов с дейтоном (константа такого взаимодействия довольно мала и составляет около $1/3$ гц); другими словами, эти компоненты уширены до $2/3$ гц, что и ухудшает разрешение спектра. Наличие спин-спиновой взаимодействия протона группы NH с протонами H_α и H_β подтверждается спектром 2, 3-диметилпиррола (рис. 98, г). Присутствие в этом спектре двух триплетов вместо ожидаемого квартета можно объяснить только равенством констант спин-спиновой взаимодействия протона группы NH с протонами H_α , H_β и протонов H_α , H_β между собой ($J_{\alpha\beta}$). Широкий сигнал группы NH находится в области более слабого поля примерно на расстоянии 0,8 м. д. от сигналов для протонов H_α и H_β . На основе спектра 2,5-диметилпиррола можно заключить, что сигнал от протона H_α находится в области более слабого поля, чем от протона H_β [3].

11-7. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП

Положение протонного сигнала в спектре зависит от электронного окружения протона. Влияние заместителя на это окружение будет, естественно, убывать при увеличении расстояния между данным протоном и заместителем. Поэтому удобно рассматривать изменение химического сдвига при замещении от-дельно для следующих типов атомов водорода:

1. Атомы водорода, присоединенные непосредственно к заместителю.
2. Атомы водорода, удаленные от заместителя на две связи, т. е. присоединенные к α -углеродному атому.
3. Атомы водорода, удаленные от заместителя на три связи, т. е. присоединенные к β -углеродному атому.
4. Атомы водорода, удаленные от заместителя на четыре и более связи.

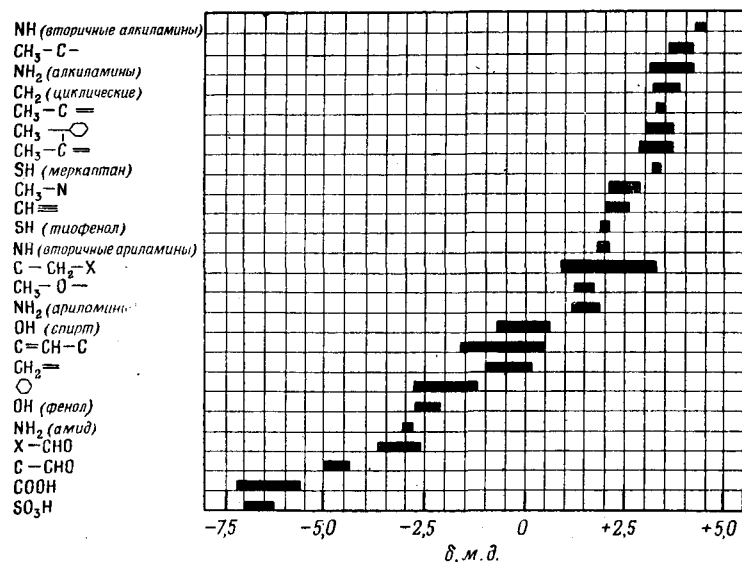


Рис. 99. Характеристические химические сдвиги протонных сигналов от некоторых водородсодержащих групп относительно сигнала от H_2O (Мейер, Сайка и Гутовский [286]).

Значения химических сдвигов протонных сигналов от простых гидридов в газообразном состоянии были приведены в табл. 2 (стр. 117). Эти данные рассмотрены в разделе 7-5 с точки зрения зависимости от электроотрицательности атомов, соединенных с водородом, и парамагнитных токов в этих атомах. Напомним, что при увеличении электроотрицательности заместителя экранирование протона уменьшается и протонный сигнал смещается в сторону более слабого поля. В то же время под влиянием парамагнитного вклада в постоянную экранирования или магнитной анизотропии электронной оболочки заместителя протонный сигнал обычно смещается в сторону более сильных полей. Приведенные в табл. 2 данные указывают, что

величина химического сдвига сигнала от протона, непосредственно присоединенного к заместителю, представляет собой характеристику этой связи.

На рис. 99 и в табл. 46 и 47 приведены некоторые данные по химическим сдвигам сигналов от водородных атомов, непосредственно присоединенных к атомам C, O, N и S; эти данные получены Мейером, Сайкой и Гутовским [286], а также Батдорфом [31]. Аномальная зависимость величины химического сдвига для группы CH от степени гибридизации углеродного атома в этане, этилене и ацетилене была уже рассмотрена ранее в разделе 7-5. Там же рассмотрено с точки зрения влияния кольцевого тока смещение сигналов от протонов ароматических ядер относительно сигнала от этилена.

Таблица 46

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ СИГНАЛОВ ОТ ПРОТОНОВ ГРУПП OH, NH_2 , NH И S
(в м. д. относительно сигнала от воды как внешнего эталона)

Группа	Жидкие соединения	Область химического сдвига а)	Ссылки на литературу и примечания
OH	Органические кислоты . .	от -5,6 до -7,2	286
	Неорганические кислоты	от -6,3 до -7,0	286
	Фенолы	от 0,2 до -7,1	31, включая растворы
NH ₂		-2,3	286
	Спирты	от 0,7 до 0,6	286
	Алкаламины	от 3,1 до 4,2	286
	Ариламины	от 1,2 до 1,9	286
		от 0,8 до 2,1	31
NH	Амид	-2,9	286, формамид
	Алкаламины	от 4,3 до 4,5	286
	Ариламины	от 1,9 до 2,0	286
SH	Меркаптан	3,3	286, бензилмеркаптан
	Тиофенол	2,0	286, тиофенол

а) Эти данные получены при относительно низком разрешении с точностью 0,1—0,3 м. д.

Очевидно, что протонные сигналы от групп OH жидких спиртов, фенолов и кислот находятся в совершенно различных участках спектра. Даже при экстраполяции данных к бесконечному разбавлению в CCl_4 , что позволяет исключить влияние водородных связей на химический сдвиг, сигнал от протона группы

Таблица 47

ПРИБЛИЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРОТОННЫХ СИГНАЛОВ ОТ ГРУПП СН

Группа	Химический сдвиг м. д. относительно сигнала от воды	Примечание и ссылка на литературу
	3,5	Жидкие ациклические парафины (раздел 11-2)
	1,0	Алкалоиды, растворы в CHCl_3 (раздел 11-8)
	0	Ацетилированные сахара, растворы в CHCl_3 (гл. 14)
	-1,0	Ацетилированные сахара, растворы (гл. 14)
Этилен	0,1	Жидкость, табл. 34
Моноалкилзамещенный	от -0,5 до 1,0	Жидкости, табл. 34
цис-Диалкилзамещенный	от -0,1 до 0,5	Жидкости, табл. 34
транс-Диалкилзамещенный	от -0,2 до 0,1	Жидкости, табл. 34
1,1-Диалкилзамещенный	0,4	Жидкости, табл. 34
Триалкилзамещенный	0,1	Жидкости, табл. 34
Альдегиды	от -4,4 до -5,0	Жидкости, 286
	от -2,6 до -3,1	Жидкости, 286
	от -3,4 до -3,7	Жидкости, 286
Бензол	-1,8	Жидкость, 286
Производные бензола	от -1,2 до -3,8	Жидкости и растворы, 31
Ацетиленовые углеводороды	от 3,1 до 3,5	Жидкости, табл. 37

ОН фенолов смещен относительно сигнала от группы ОН спиртов примерно на 3 м. д. в сторону более слабого поля* (раздел 4-15). Мейер, Сайка и Гутовский [286] объяснили такое уменьшение экранирования протона группы ОН фенолов смещением электронов, изображаемым резонансными структурами вида



Аналогичным образом, смещение электронов,

изображаемое резонансными структурами вида

является причиной меньшего экранирования протонов группы NH_2 ариламинов по сравнению с протонами алкиламинов, другими словами, причиной сдвига сигнала в область более слабого поля (табл. 46). Присутствие в молекулах кислот сильной электроакцепторной группы COO ведет к уменьшению экранирования протона группы COOH , чем и объясняется смещение сигнала в область относительно очень слабых полей (табл. 46).

Химические сдвиги сигналов от атомов водорода, способных образовывать водородные связи, например водородных атомов групп ОН фенолов и групп NH_2 аминов, могут меняться в широких пределах (гл. 15). В табл. 48 приведены данные Батдорфа [31] по химическим сдвигам сигналов от группы ОН для жидких фенолов. Эти данные расположены в порядке уменьшения резонансной напряженности магнитного поля. Из таблицы видно, что сигналы от жидких салицилатов, которые способны образовывать очень сильные водородные связи, смещены в область слабого поля относительно сигнала от воды на величину от -5,5 до -7,1 м. д. Этот факт легко понять с точки зрения общего вывода гл. 15 о том, что наличие ассоциации такого рода вызывает смещение протонных сигналов в сторону более слабого поля. Сигнал от протонов группы ОН в жидком 2,6-диизопропилфеноле находится в области относительно сильного поля, что указывает на присутствие лишь слабых водородных связей. Это можно объяснить тем, что большая изопропильная группа, находящаяся в орто-положении по отношению к группе ОН, мешает образованию межмолекулярных водородных связей. Интересно сопоставить величины химических сдвигов для групп ОН орто-производных с химическими сдвигами пара- и мета-производных фенола в жидком состоянии. Наличие стерических препятствий, создаваемых заместителем в орто-положении,

* Если предположить, что молекулы фенолов имеют плоскую конфигурацию и что сила кольцевого тока точно такая же, как и для бензола (раздел 11-5), то влиянием поля этого тока можно объяснить сдвиг только на 0,8 м. д. в сторону более слабого поля по сравнению с сигналом от группы ОН спиртов.

Таблица 48

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ [31] ПРОТОННЫХ СИГНАЛОВ ОТ ГРУПП ОН НЕКОТОРЫХ
ФЕНОЛОВ И ОТ ГРУПП NH₂ АРИЛАМИНОВ
(в м. д. относительно сигнала от воды как внешнего эталона)

Соединение	$\delta_{\text{ОН}}$	δ_{NH_2}
Фенолы:		
2,6-Динизопропилфенол	0,2	
о-Крезол	—1,2	
о-Бромфенол	—1,4	
о-Хлорфенол	—1,5	
м-Крезол	—2,4	
м-Бромфенол	—2,1	
м-Хлорфенол	—2,5	
м-Изопропилфенол	—2,7	
Метилсалицилат	—5,6	
Бензилсалицилат	—5,7	
Салициловый альдегид	—5,7	
Ариламины:		
2-Амино-1,3-диметилбензол		2,1
м-Хлоранилин		1,3
о-Хлоранилин		1,0
Гидразин ^{а)}		0,8

^{а)} По-видимому, имеется в виду фенилгидразин. — Прим. перев.

обуславливает ослабление водородных связей. Вследствие этого протонный сигнал от группы ОН *орто*-производных фенола находится в области более сильного поля, чем сигналы от *пара*-производных фенола, которые более легко образуют водородные связи. Разумеется, в случае *орто*-производных фенола образованию межмолекулярных водородных связей может мешать присутствие внутримолекулярных связей.

В табл. 48 приведены данные по химическим сдвигам протонных сигналов от групп NH₂ некоторых ариламинов (Батдорф [31]. Как и для фенолов, сигнал от соединения с двумя *орто*-заместителями, 2-амино-1,3-диметилбензола, находится в области относительно сильного поля, что указывает на присутствие лишь слабых водородных связей. Как правило, при разбавлении фенолов и ариламинов происходит разрыв части водородных связей,

что ведет к смещению сигнала в сторону более сильного поля (раздел 15-4).

Положение протонного сигнала от атомов водорода, не присоединенных непосредственно к заместителю, тоже зависит от природы замещающей группы. Поэтому для расшифровки спектров и выяснения строения молекул может оказаться весьма полезной подробная сводка характеристических химических сдвигов сигналов от различных водородсодержащих групп. Множество подобных данных (для жидкостей) было получено при пользовании аппаратурой, обладающей недостаточно высокой разрешающей силой. Результаты этих измерений (по отношению к сигналу от воды) схематически представлены на рис. 99. Другие исследователи приводят величины химических сдвигов протонных сигналов относительно сигналов от бензола [111] и циклогексана [72], взятых в качестве внутренних эталонов. Известны также данные, полученные при среднем разрешении [31]. Однако все эти измерения были проведены на спектрометрах, обладающих различной разрешающей силой и при условиях, исключающих возможность учета объемной восприимчивости и влияния среды. Чтобы иметь возможность применять сводку характеристических химических сдвигов, представленную на рис. 99, исследуемый спектр протонного магнитного резонанса следует снимать при тех же условиях эксперимента, при которых были получены результаты, входящие в состав сводки.

а. Влияние заместителей. Спектры протонного магнитного резонанса атомов водорода, которые присоединены к углеродному атому, находящемуся в α -положении к заместителю, исследованы для весьма разнообразных соединений [7, 72, 111]. Олред и Рохов [7] исследовали химический сдвиг протонного сигнала от группы CH₃ жидких соединений типа CH₃X по отношению к сигналу от воды, примененной в качестве внешнего эталона. Полученные этими авторами данные для чистых жидкостей и результаты экстраполяции к бесконечному разбавлению в CCl₄ приведены в табл. 49. Несовпадение значений химических сдвигов, полученных для чистых жидкостей и при экстраполяции, объясняется разными величинами объемной диамагнитной восприимчивости и наличием в чистых жидкостях ассоциативного взаимодействия. Авторы отмечают, что для аналогичных соединений (например, для метилгалогенидов) положение протонного сигнала от группы CH₃ (при экстраполяции к бесконечному разбавлению в CCl₄) зависит от природы заместителя X. Впервые такую взаимосвязь между положением протонного сигнала от α -водородных атомов и электроотрицательностью заместителя обнаружил

Таблица 49

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОННЫХ СИГНАЛОВ ОТ ГРУПП CH_3 СОЕДИНЕНИЙ
ТИПА CH_3X [7]

(в м. д. относительно сигнала от воды как внешнего эталона)

Соединение	δCH_3 для жидкостей а)	Экстраполяция к бесконечному разбавлению в CCl_4
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	4,35	3,75
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$	3,6 ^{б)}	
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	3,18	
$(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$		2,98
CH_3CN	3,15	2,88
$\text{CH}_3^*-\text{COOCH}_3$	3,28	2,78
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	3,33	2,70
CH_3COOH	3,19	2,69
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	3,04	2,60
CH_3J	2,00	2,60
CH_3CHO		2,59 ^{в)}
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	3,25	2,47
$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	3,00	2,24
CH_3NH_2		2,22 ^{в)}
CH_3Br	2,02	2,10
CH_3COBr	2,14	1,98
CH_3Cl	2,10	1,74
CH_3OCH_3	2,63	1,55
CH_3OH	1,85	1,39
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$	1,63	1,26
$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$	1,50	1,23
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3$	1,48	1,21
$\text{CH}_3\text{COO}^*\text{CH}_3$	1,64	1,14
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	1,83	1,10
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3$	1,36	1,02
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	1,02	0,85
CH_3F	2,10	0,53
CH_3NO_2	1,19	0,48

а) При обычной температуре.

б) Из табл. 35, но без учета поправки на объемную диамагнитную восприимчивость.

в) Данные Дейли и Шулеры [111], экстраполированные к бесконечному разведению в CCl_4 .

Шулеры [417]. Дейли и Шулеры [111] изучили это явление более подробно. Они исследовали химические сдвиги протонных сигналов от группы CH_2 (в α -положении) и от группы CH_3 (в β -положении) соединений типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ относительно сигнала от бензола, примененного в качестве внутреннего эталона (см. табл. 50). Эти авторы показали, что разность значений химических сдвигов ($\delta\text{CH}_3 - \delta\text{CH}_2$) приблизительно прямо пропорциональна электроотрицательности заместителя, который присоеди-

Таблица 50

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОННЫХ СИГНАЛОВ ОТ ГРУПП CH_2 И CH_3
СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ [111]

(в м. д. относительно сигнала от бензола как внутреннего эталона)

Соединение а)	δCH_2	δCH_3
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$	5,88	6,27
C_6H_{12} (циклогексан)	5,68	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	5,18	6,33
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	5,08	6,37
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	5,03	6,33
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	5,00	6,07
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	5,00	6,23
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$	4,90 ^{б)}	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	4,80	6,13
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4,63	6,07
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCN}$	4,60	6,03
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$	4,33	5,73
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	4,33	6,17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	4,08	5,83
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	3,80	5,93
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	3,48	6,03
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SO}_3$	3,20	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	3,17	6,13
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SO}_4$	3,13	6,17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$	3,00	6,17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	2,97	6,00
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	2,87	6,07
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$	3,0—3,5 ^{в)}	

а) Измерения проводились для растворов в бензоле (50 об. % бензола).

б) Данные для производных этилена (табл. 34).

в) Из данных для алкалоидов (раздел 11-8).

нен непосредственно к углеродному атому этильной группы, именно:

$$\text{Электроотрицательность} = 0,695 (\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}) + 1,71.$$

Химические сдвиги здесь взяты в единицах м. д. Хотя это соотношение было выведено на основании данных по химическим сдвигам для соединений с заместителями, электроотрицательность

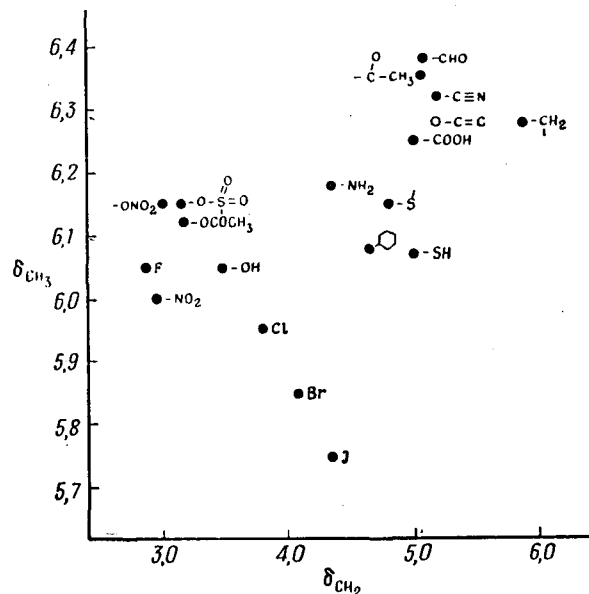


Рис. 100. Сравнение δ_{CH_3} и δ_{CH_2} для соединений типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$. Химические сдвиги приведены в м. д. относительно сигнала бензола (данные Дейли и Шулеры [111]).

которых лежит в диапазоне от 2,6 до 3,9, его вполне можно распространить на область меньших значений электроотрицательности. Например, Бейкер [27] получил нулевое и отрицательное значение разности ($\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$) для соединений, где заместителем X были соответственно Pb и Al. Линейная зависимость разности ($\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$) от электроотрицательности заместителя X существует несмотря на то, что по отдельности δ_{CH_3} и δ_{CH_2} могут изменяться совершенно произвольно. Это легко видеть из рис. 100. Так, в случае этилгалогенидов протонный сигнал от группы CH_2 при увеличении электроотрицательности смещается в область более слабого поля, в то время как сигнал от группы

CH_3 смещается в область более сильных полей. Аналогичная антибатная зависимость положения сигнала β -водородного атома от электроотрицательности заместителя была отмечена [72] также для *n*-пропил-, изопропил- и трет-бутилгалогенидов.

Несколько большее отступление от симбатности между химическим сдвигом и электроотрицательностью заместителя наблюдается для α -водородных атомов циклогексил- и изопропилгалогенидов [72]. Для объяснения этого результата Ботнер-Бай и Нар-Колин [72] пытались воспользоваться соответствующим образом выбранными резонансными структурами. Хотя влияние анизотропии электронного облака заместителя (обуславливающее парамагнитный вклад в постоянную экранирования) может сказываться на степени экранирования для α -водородных атомов, однако этот эффект едва ли играет заметную роль в случае β -водородных атомов*. В случае метил-, этил- и изопропилгалогенидов наблюдаемую последовательность химических сдвигов для α -водородных атомов можно объяснить, сопоставляя эти величины с дипольными моментами молекул [72]. Что касается сигналов от γ - и более удаленных водородных атомов, то оказалось, что их положение практически не зависит от природы заместителя.

При увеличении в метане числа замещающих атомов галоидов протонный сигнал все больше и больше смещается в сторону более слабого поля [285]. Мейер и Гувовский [285] главной причиной этого явления считают индуктивный эффект, обуславливающий уменьшение экранирования протона при возрастании числа замещающих атомов. Однако мезомерный эффект

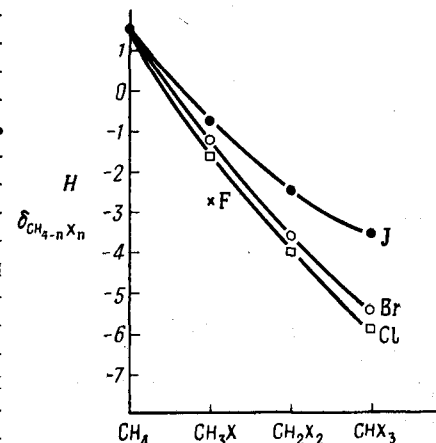


Рис. 101. Химические сдвиги протонных сигналов от замещенных метана в м. д. относительно сигнала от циклогексана как внутреннего эталона (Ботнер-Бай и Нар-Колин [72]). Значение химического сдвига для CH_3F взято из работы [6], а для метана — из табл. 32 (эти значения пересчитаны к сигналу от циклогексана как опорному).

* Мак-Коннел [269] показал, что анизотропия электронного облака атомов галоидов (анизотропия принята равной 1/5 от величины диамагнитной восприимчивости соответствующих отрицательных ионов) обуславливает смещение протонных сигналов от CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I соответственно на 0,1; 0,3; 0,3 и 0,4 м. д. По этому вопросу см. также [67].

действует в противоположном направлении, увеличивая экранирование протона [285] в ряду от CH_3X до CHX_3 *. Ботнер-Бай и Нар-Колин [72] весьма подробно исследовали зависимость положения протонного сигнала от числа замещающих атомов галоидов (рис. 101). Вследствие того что из галоидных атомов йод наименее электроотрицателен, следует ожидать наибольшего влияния анизотропии электронной оболочки (раздел 7-5) этого элемента на положение протонного сигнала, приводящее к смещению сигнала в область более сильного поля. Эта причина обуславливает смещение сигнала в ту же сторону, что и уменьшение электроотрицательности. Последнее приводит к смещению протонного сигнала от фторпроизводных метана в область наиболее слабого поля, а сигнала от йодпроизводных — в область наиболее сильного поля. Результаты наблюдений подтвердили это предположение; именно, сигналы от йодпроизводных метана находятся в области наиболее сильного поля, от бромпроизводных — в области менее сильного поля, хлорпроизводных — в области еще более слабого поля и, наконец, от фторпроизводных — в области наиболее слабого поля. Эти данные указывают на то, что, по-видимому, для галоидопроизводных метана влияние мезомерного эффекта на положение протонных сигналов имеет второстепенное значение.

11-8. ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

В настоящее время известны спектры протонного магнитного резонанса весьма разнообразных химических соединений. Это привело к возможности успешного применения протонной магнитной спектроскопии для выяснения строения молекул в тех случаях, когда требуется из нескольких возможных структурных формул выбрать правильную. Иногда удается при помощи только одного метода ЯМР частично или даже полностью установить строение молекулы. Ниже будут приведены некоторые примеры подобного рода применений протонной спектроскопии.

а. Алкалоиды. ЯМР спектроскопия нашла некоторое применение для выяснения строения молекул алкалоидов. Был исследован протонный резонансный спектр алкалоида, выделенного из *Lycorodium annotinum* и имеющего стехиометрический состав, отвечающий формуле $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2$ [17]. Было известно, что в моле-

* Под мезомерным (в оригинале — резонансным) эффектом здесь подразумевается смещение p -электронов атома галоида в направлении атома С. — Прим. ред.

куле этого соединения имеется замещенный пиридиновый цикл. Протонный спектр состоит из трех одинаковых по интенсивности сигналов, расположенных в области относительно слабого поля, что, по аналогии со спектрами других производных пиридинов, указывает на наличие дизамещенного пиридинового цикла (гл. 6). При более высоком разрешении видно, что каждый из этих сигналов представляет собой квартет, обусловленный наличием в дизамещенном пиридиновом цикле трех протонов. Этот

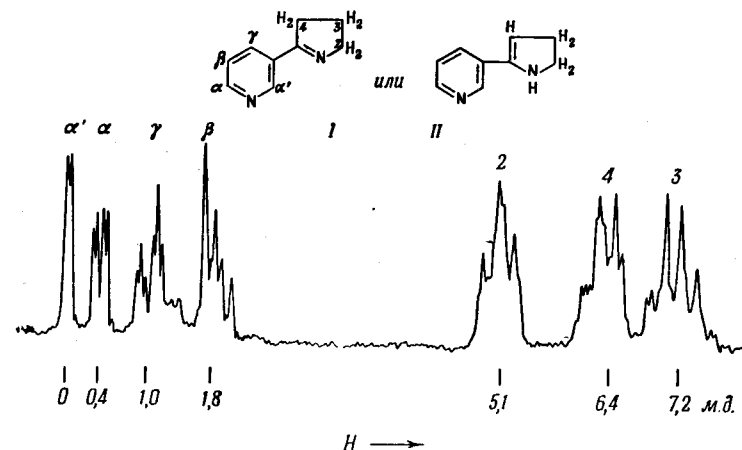


Рис. 102. Протонный резонансный спектр миозмина при 40 Мгц.

12-компонентный спектр очень похож на спектр протонов пиридинового цикла 2,3-лутидина (рис. 52). Отсюда можно безошибочно заключить, что насыщенный цикл присоединен к положениям 2,3 пиридинового цикла. Существуют и другие примеры применения протонного резонанса для определения характера замещения в пиридиновом цикле [47].

На рис. 102 представлен протонный спектр миозмина *. Были предложены две возможные структурные формулы для молекулы этого соединения. Сигналы, находящиеся в области более слабого поля (рис. 102), принадлежат четырем атомам водорода пиридинового цикла. Атому водорода, находящемуся в α' -положении пиридинового цикла, очевидно, должен принадлежать сигнал с наименьшим числом компонент, обусловленных спин-спиновым взаимодействием. Таковым является сигнал, расположенный в области наиболее слабого поля. Это вполне

* Авторы признательны Мариану за предоставление этого соединения.

оправданное предположение, если вспомнить, что в случае пиридина взаимодействие между ближайшими протонами гораздо сильнее, чем между более удаленными (раздел 6-8). По аналогии со спектром пиридина квартет справа от дублета α' можно приписать водородному атому, находящемуся в α -положении. Следующий сигнал, октет при 1,0 м. д., принадлежит γ -водородному атому и представляет собой квартет, каждая компонента которого вследствие спин-спинового взаимодействия между протонами H_γ и H_α расщеплена в дублет. Последний сигнал этой группы, естественно, принадлежит водородному атому, находящемуся в β -положении пиридинового цикла.

Рассмотрим теперь три сигнала, расположенных в области сильного поля. Эти одинаковые по интегральной интенсивности сигналы расположены в спектральной области, характерной для протонных сигналов от алифатических атомов водорода. Интенсивность каждого из этих сигналов в два раза превосходит интенсивность каждого из четырех сигналов пиридинового цикла. Таким образом, только путем рассмотрения распределения интенсивности в спектре мы однозначно устанавливаем, что молекула миоэмина имеет структурную формулу I (рис. 102). Тонкая структура сигналов не была проанализирована. Тем не менее довольно ясно, что сигнал при 5,1 м. д. как находящийся из этих трех сигналов в наиболее слабом поле должен принадлежать наиболее близким к азоту водородным атомам, т. е. атомам, находящимся в положении 2 пятичленного цикла. Вследствие того что в спектрах производных этилена протонный сигнал от группы CH_2 , находящийся в α -положении, расположен в области более слабого поля, чем сигналы от других, более удаленных от двойной связи групп, сигнал при 6,4 м. д. следует приписать водородным атомам, присоединенным к углеродному атому 4 пятичленного цикла. Итак, спектр миоэмина (рис. 102) идентифицирован полностью.

Перейдем к рассмотрению спектра протонного магнитного резонанса гелемина (рис. 103, а). Известно, что молекула этого соединения содержит группу CH_3-N [261], группу CH_2-N [174], группу $CH-N$ [174] и винильную группу [262]. Кроме того, известно, что присутствуют мостиковые атомы кислорода. Это указывает на существование в молекуле гелемина группы $CH-O$ и, возможно, группы CH_2-O . Очень острый пик в области сильного поля (при 5,1 м. д. относительно сигнала от $CHCl_3$ как внутреннего эталона), несомненно, принадлежит группе CH_3N . Вследствие того что разница между значениями химических сдвигов для метильной и метиленовой групп, присоединенных к азоту, составляет по крайней мере 0,4 м. д. (раздел 11-7), то сигнал от группы CH_2-N должен находиться в области более

слабого поля. Протонный сигнал от группы $CH-N$ должен находиться в области еще более слабого поля по соседству с сигналами от протонов групп $CH-O$ и CH_2-O . По аналогии с протонными спектрами производных этилена мы должны приписать

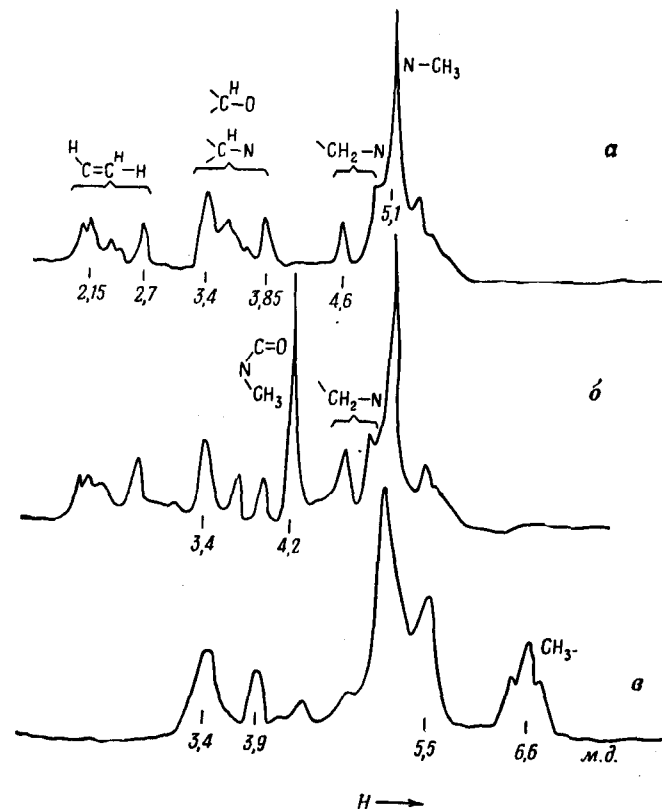


Рис. 103. Протонные спектры при 40 Мгц раствора гелемина в $CHCl_3$ (а), раствора N-метилгелемина в $CHCl_3$ (б) и раствора дигидрогелемина в $CHCl_3$ (в). (Сигнал от $CHCl_3$ принят за опорный.)

сигналы, находящиеся в области спектра от 2,1 до 2,7 м. д., протонам винильной группы. Такая идентификация подтверждается спектром дигидрогелемина (рис. 103, в). Это соединение образуется при гидрировании винильной группы в этильную. Следовательно, в его спектре не должно быть сигналов в области, характерной для этиленовых атомов водорода. Спектр N-метилгелемина (оксииндолное замещение), приведенный на рис. 103, б,

кроме основных особенностей, которые присущи спектру гельземина, имеет, как и следовало ожидать, узкий сигнал при 4,2 м. д., принадлежащий протонам группы $\text{CH}_3\text{—N—C=O}$. В спектре гидргенизированного гельземина сигнал от метильных атомов водорода этильной группы находится при 6,6 м. д. и представляет собой триплет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием между протонами метиленовой группы и двумя эквивалентными протонами группы CH_2 . Этот факт тоже подтверждает присутствие винильной группы в молекуле гельземина. По-видимому, сигнал от протонов группы CH_2 находится вблизи 5,5 м. д. и сливается с сигналами от алкильных групп CH_2 и CH . Принимая во внимание, что в молекуле содержится больше групп CH—O и $\text{CH}_2\text{—O}$, чем групп CH—N , можно на основании сравнения интенсивностей сигналов при 3,4 и 3,9 м. д. приписать первый протонам групп CH—O и, возможно, $\text{CH}_2\text{—O}$, а второй — протону группы CH—N . Такая идентификация протонных сигналов от азотсодержащих групп вполне согласуется с анализом спектра аспидоспермина [99].

6. Эфирные масла. Многие задачи строения молекул можно решать при помощи спектров, полученных не при наилучшей разрешающей способности спектрометра. В качестве примера рассмотрим представленные на рис. 104 протонные спектры эвгенола, изоэвгенола, метилэвгенола и метилизоэвгенола*, которые получены при средней разрешающей силе. За нулевую точку шкалы химических сдвигов принято положение протонного сигнала от метильной группы заместителя CH_3O . Естественно приписать сигналы, расположенные в области спектра от 0 до $-2,5$ м. д., т. е. в области более слабого поля относительно сигнала от группы CH_3O , этиленовым атомам водорода, а сигналы, расположенные в области более сильного поля, — протонам групп CH_3 и CH_2 , присоединенным к углеродным атомам. Сигнал от протона группы OH в спектрах эвгенола и изоэвгенола легко найти по тому признаку, что в спектрах разбавленных соединений он смещен в сторону более сильного поля (раздел 15-2).

В спектрах, приведенных на рис. 104, сигнал, расположенный в области наиболее слабого поля, принадлежит протонам бензольного ядра. Из анализа распределения интенсивности в спектре эвгенола (рис. 104, а) следует, что группа сигналов от этиленовых атомов водорода, обозначенных H_a , H_b , H_c , имеет интегральную относительную интенсивность 3, а сигнал от группы CH_2 — 2, что соответствует числу протонов в данных группах. Кроме того, сигнал от группы CH_2 , вследствие спин-спинового

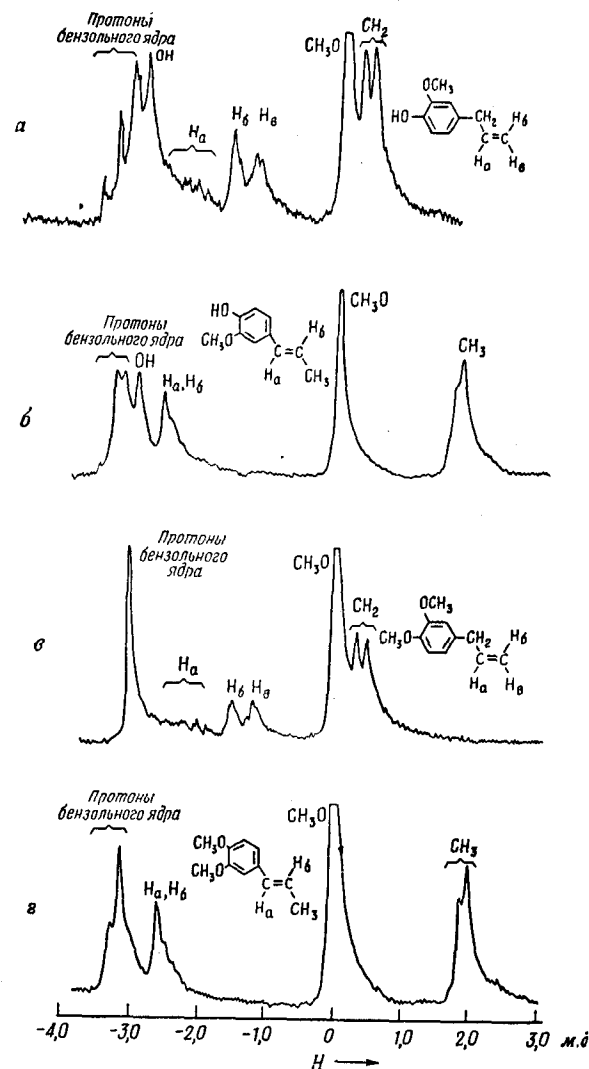
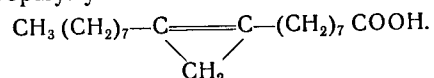


Рис. 104. Спектры протонного магнитного резонанса для некоторых жидких эфирных масел при 40 Мгц.
а — эвгенол; б — изоэвгенол; в — метилэвгенол; г — метилизоэвгенол.

* Авторы благодарны Леви за предоставление образцов многоатомных фенолов.

водорода в сторону слабого поля. Кроме того, в спектре 10, 12-октадекадиеноата отсутствует сигнал от протонов диеновой группы CH_2 .

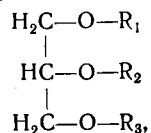
Райнхарт, Нильссон и Уэйли [383] исследовали протонный спектр стеркуловой кислоты и не обнаружили сигнала в области $-4,0$ м. д. (ср. рис. 105), характерной для этиленовых атомов водорода. Поэтому авторы приписали молекуле этого соединения структурную формулу



Любая другая возможная формула включает олефиновые атомы водорода и, следовательно, не отвечает полученному протонному спектру.

Спектр дигидростеркуловой кислоты [198] очень похож на спектр стеркуловой кислоты. Разница заключается лишь в наличии сигнала на расстоянии 1,5 м. д. от сильного сигнала ациклической алифатической группы CH_2 в области более сильного поля. Этот сигнал находится в области спектра, характерной для сигналов от групп CH_2 циклопропанового кольца (табл. 32, стр. 287). Для установления строения молекулы дигидростеркуловой кислоты рассмотрим протонные спектры *транс*-1, 2-диметилциклопропана и *цис*-1, 2-диметилциклопропана. В первом из них сигнал от протонов кольцевых групп CH_2 расположен на расстоянии 1,0 м. д. от сигнала ациклической алифатической группы CH_2 в области более сильного поля. Во втором спектре это расстояние приблизительно равно 1,6 м. д. Сравнивая эти данные с положением сигнала в спектре дигидростеркуловой кислоты, приходим к выводу, что дигидростеркуловая кислота представляет собой *цис*-1, 2-дизамещенный циклопропан.

Методом ЯМР исследован [198] ряд масел. Все они представляют собой глицериды строения



где заместители R_1 , R_2 и R_3 представляют собой жирные кислоты. В состав кокосового масла входят только насыщенные жирные кислоты. Протонный спектр этого масла (рис. 106) содержит сигнал от группы $\text{O}-\text{CH}_2$ при $-3,0$ м. д. с относительной интенсивностью 4 и сигнал от протона группы $\text{C}-\text{CH}$ при $-4,0$ м. д. — с интенсивностью 1. По спектрам, представленным на рис. 106, видно, что сигнал от $\text{O}-\text{CH}$ сливается с сигналами от протонов

олефиновых групп. В спектре масла какао, в состав молекулы которого входят ненасыщенные кислоты с одной двойной связью и насыщенные кислоты, сигнал при $-4,05$ м. д. принадлежит как протону группы $\text{O}-\text{CH}$, так и протонам группы $\text{HC}=\text{CH}$. В спектрах глицеридов присутствует естественный калибровочный сигнал, именно, сигнал при $-3,0$ м. д., принадлежащий двум группам $\text{O}-\text{CH}_2$ и, следовательно, по интенсивности отвечающий четырем протонам. Поэтому по спектрам этих соединений очень удобно производить оценку числа водородных атомов, входящих в состав этиленовых и эпоксидных групп. Сравнивая площади сигналов при $-4,05$ и $-3,0$ м. д. в спектре масла какао, можно прийти к заключению, что в этом масле ненасыщенные жирные кислоты с двойной связью составляют одну треть. Известно, что в состав молекулы льняного масла входят ненасыщенные жирные кислоты как с несопряженной диеновой структурой, так и с одной двойной связью, а также насыщенные кислоты. На основании этого спектр льняного масла сравнительно легко интерпретировать.

Молекула вернониевое масла содержит высокий процент эпоксидных кислот, а также ненасыщенных кислот с одной и двумя двойными связями. Поэтому можно считать, что протонный сигнал при $-1,65$ м. д. в спектре вернониевое масла представляет собой результат наложения сигналов от протонов эпоксидных групп и групп CH_2 диеновой структуры. При ацелировании вернониевое масла происходит удаление водородных атомов из эпоксидной группы и появление группы OSOCN_3 . Поэтому в спектре такого соединения сигнал при $-1,75$ м. д. обусловлен только протонами группы $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$. Кроме того, в спектре появляются новые сигналы: при $-0,75$ м. д., принадлежащий протонам группы OSOCN_3 , и при $-2,3$ м. д., принадлежащий двум протонам двух групп $\text{H}-\text{C}-\text{OSOCN}_3$.

г. Соединения с замещенными трех-, четырех-, пяти- и семичленными циклами. На рис. 107 приведен протонный спектр 1, 2, 3-тризамещенного циклопропана [420]. Сигналы, расположенные в области более сильного поля, принадлежат протонам циклопропанового кольца. Если бы строение молекулы было таково, что все три заместителя располагались на одной стороне циклопропанового кольца, то три протона этого кольца были бы эквивалентны и давали бы синглетную линию. Возможна еще только одна конфигурация молекулы, именно, один из заместителей находится на противоположной стороне кольца относительно двух других заместителей. В этом случае в молекуле присутствуют два типа неэквивалентных протонов, вследствие чего спектр протонов циклопропанового кольца должен иметь вид

AB₂ или AX₂. Из экспериментальных данных следует, что этот спектр представляет собой пятикомпонентный спектр типа AX₂.

При помощи протонного магнитного резонанса оказалось возможным выяснить строение молекулы кислоты Фейста [218, 73a].

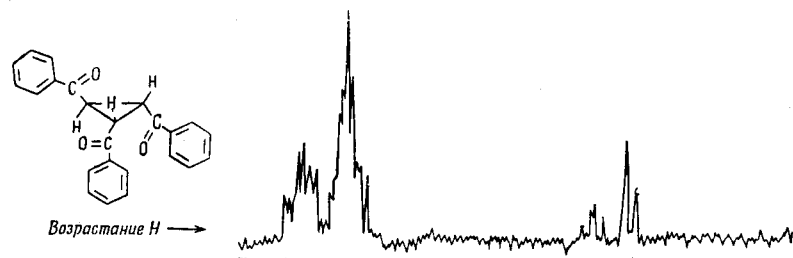
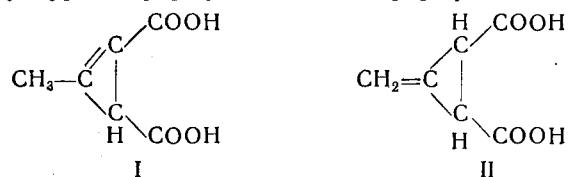


Рис. 107. Протонный спектр замещенного циклопропана при 40 Мгц (по данным Шулеры [420]).

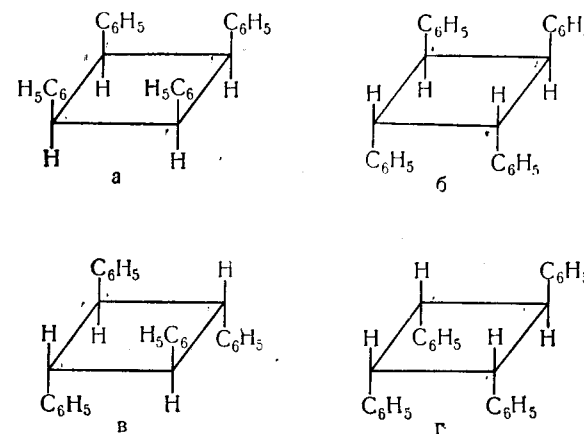
В литературе [66, 133, 251] приводились доказательства как в пользу структурной формулы I, так и формулы II.



Был исследован спектр протонного резонанса [218] бензольного раствора кислоты Фейста, в молекуле которой кислотный атом водорода замещен на дейтерий посредством обмена с D₂O. В спектре такого образца сигнал от кислотных атомов водорода, конечно, отсутствует. Два одинаковых по интенсивности сигнала, из которых состоит этот спектр, расположены при 0,6 и 3,5 м. д. в области более сильного поля относительно сигнала от бензола. Такой спектр может принадлежать только соединению со структурной формулой II. Протонный сигнал при 0,6 м. д. принадлежит, очевидно, двум этиленовым атомам водорода, а сигнал при 3,5 м. д. — протонам трехчленного цикла.

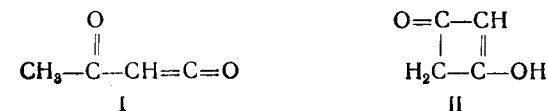
Интересный пример применения метода протонного магнитного резонанса для выяснения строения молекулы представляет собой идентификация спектра изомера дистильбена*, плавящегося при 149°. Возможные конфигурации молекулы дистильбена изображены ниже. Соединение, молекула которого имеет конфи-

гурацию б, плавится при 163°. Ее строение было изучено рентгенографическим путем [130]. Молекула изомера, плавящегося при 149°, может иметь конфигурацию а, в, или г. Сразу же можно

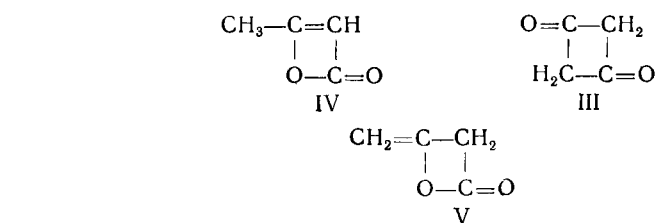


сказать, что конфигурация а маловероятна вследствие стерических затруднений. На рис. 108 представлены протонные спектры трехпроцентных растворов обоих изомеров в бензоле. Как и ожидалось, протонный спектр водородных атомов циклобутанового кольца изомера б представляет собой одиночную линию, расположенную в области более сильного поля относительно сигнала от протонов бензольного ядра. Спектры циклобутанового кольца изомеров со строением а и в тоже должны состоять из синглетной линии. Лишь изомер со строением г располагает тремя неэквивалентными протонами циклобутанового кольца. Следовательно, спектр этого изомера должен иметь довольно сложный вид, соответствующий типу AB₂C. Наблюдаемый спектр изомера, плавящегося при 149°, хотя и не был детально проанализирован, тем не менее свидетельствует в пользу структурной формулы г.

Исследованием протонного спектра дикетена [25] установлено, что молекула этого соединения представляет собой гетероциклическое четырехчленное кольцо. Спектр жидкого дикетена состоит только из двух линий одинаковой интенсивности. Такой спектр может соответствовать, очевидно, только одной из приведенных ниже структурных формул, именно формуле V.



* Авторы благодарны Мортону за предоставление образцов этого соединения.



Протонный магнитный резонанс был применен также для исследования строения кислот с семичленными циклами. При по-

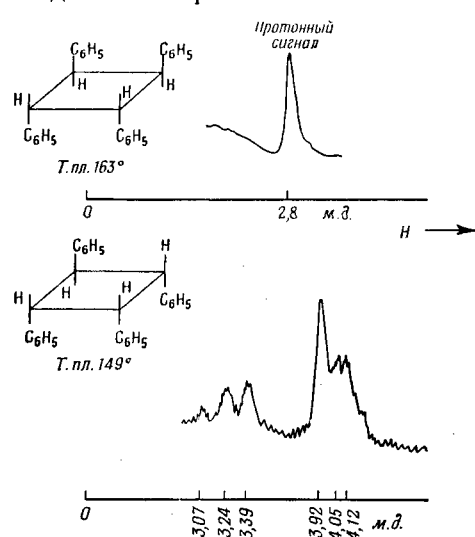


Рис. 108. Спектр протонного магнитного резонанса алифатических атомов водорода дистильбена при 40 Мгц. Положение сигналов указано относительно сигнала от фенольных атомов водорода.

мощи данных, полученных из протонных спектров, было показано, что α -, β - и γ -кислоты Бухнера имеют гептадиеновую структуру [122], а туевая кислота — гептатриеновую структуру [149]. Спектры протонного резонанса позволили выяснить также вопрос о разнице между бициклогептадиеновой и циклогептатриеновой структурами [103].

д. Стероиды. При помощи протонного магнитного резонанса были исследованы основные углеводороды некоторых стероидов*. На рис. 109 приведены спектры растворов этих соединений в CHCl_3 . Спектр *цис*-метилдекалина свидетельствует о том, что

Шулири [420], а также Шулири и Роджерс [424а] подробно исследовали спектры протонного магнитного резонанса стероидов.

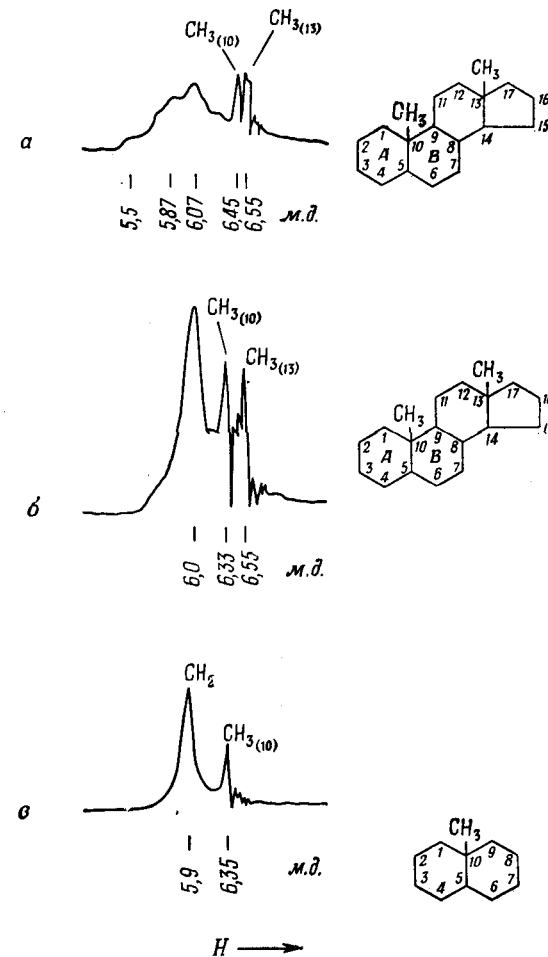


Рис. 109. Протонные резонансные спектры раствора андростана и этиохолана в CHCl_3 при 40 Мгц. В качестве внутреннего эталона взят бензол.

а — андростан, А/В — *транс*; б — этиохолан, А/В — *цис*; в — *цис*-метилдекалин.

дов. Исследуемые образцы представляли собой разбавленные растворы стероидов в сероуглероде или в дейтерохлороформе с молярной концентрацией от 0,1 до 0,5. На рис. 110 приведены

* Авторы благодарны Джонсу за предоставление этих соединений.

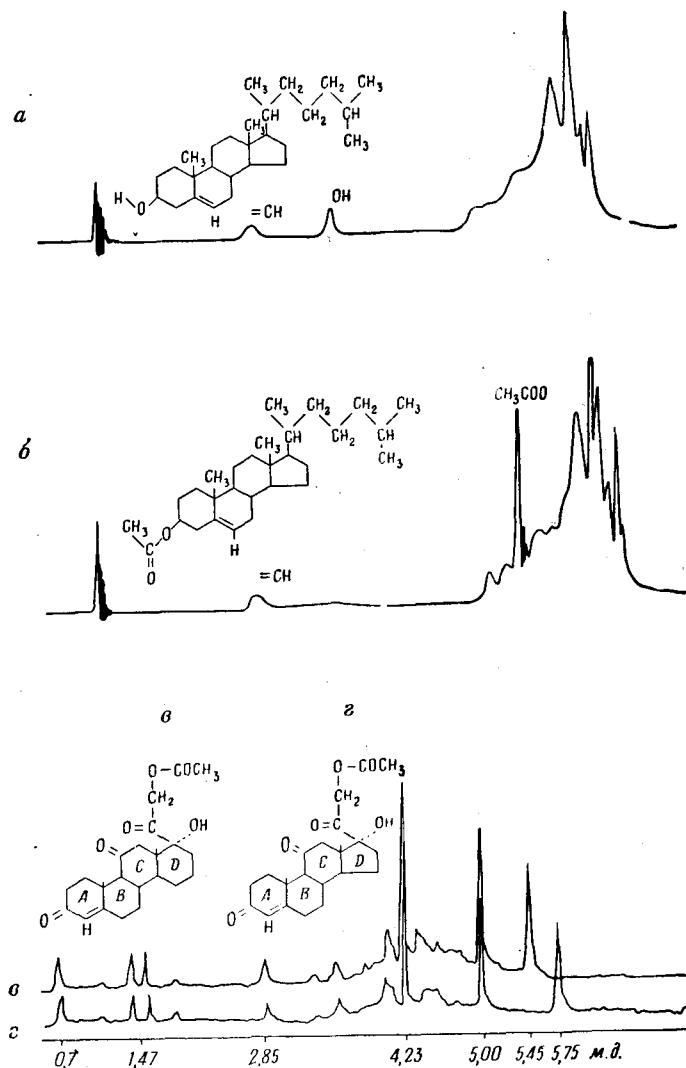


Рис. 110. Протонные резонансные спектры некоторых стероидов при 40 Мгц (а, б) (Шулери [420]) и при 60 Мгц (в, г).

а — раствор холестерина в CS_2 ; б — раствор ацетилированного холестерина в CS_2 ; в — ацетилированный D-гомокортизон $H_0=14\,000$ гц, частота 60 Мгц, скорость развертки 100 гц/мин; г — ацетилированный кортизон, условия те же, что и для в.

некоторые типичные для этих соединений спектры протонного резонанса. На рис. 111 представлены протонные спектры растворов

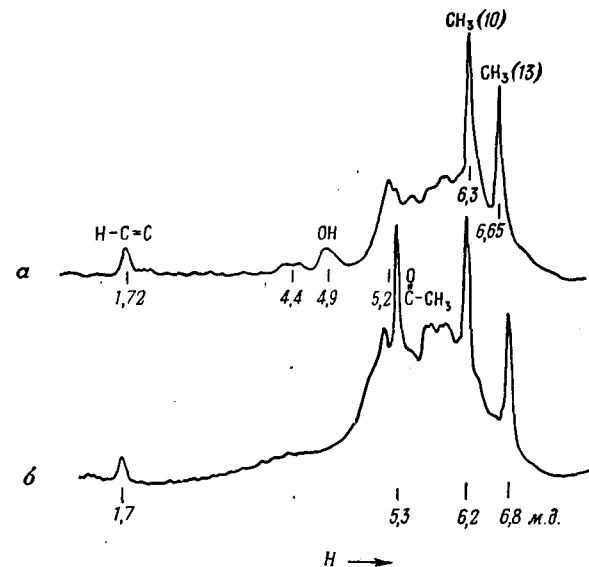
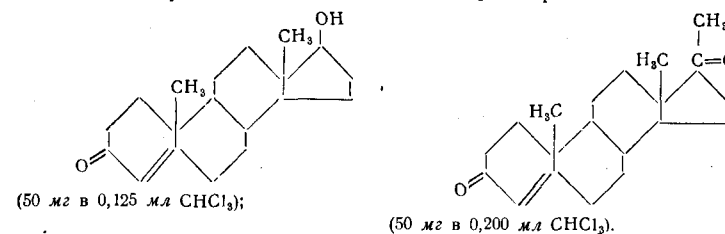


Рис. 111. Спектры протонного магнитного резонанса растворов тестостерона и прогестерона в $CHCl_3$ при 40 Мгц.

а — тестостерон

б — прогестерон



тестостерона и прогестерона* в хлороформе. Идентификация некоторых сигналов в этих спектрах не представляет особых трудностей. Например, в спектре кортизонацетата (рис. 110, г) сигналы обусловлены следующими группами протонов (в направлении увеличения напряженности магнитного поля): сигнал при 0,7 м. д. принадлежит этиленовым атомам водорода, при 1,47 м. д. — группе CH_2 в боковой цепи, при 2,85 м. д. — гидроксильным атомам водорода, при 4,23 м. д. — группе CH_3 ,

* Авторы благодарны Джонсу за предоставление этих соединений.

входящей в состав ацетатной группы, при 5,00 м. д. — группе CH_3 , находящейся в положении 10, и при 5,75 м. д. — группе CH_3 , находящейся в положении 13 (аналогично спектрам андростана и этиохолана). Шулер [420] объясняет квадруплетную структуру сигнала от протонов группы CH_2 , находящейся в боковой цепи, тем, что протоны этой группы имеют разную постоянную экранирования. По-видимому, это действительно так, ибо расщепление в этом квартете зависит от напряженности постоянного магнитного поля. Различие в экранировании протонов в группе CH_2 может быть обусловлено внутримолекулярной водородной связью, которая образует цикл, препятствующий свободному вращению этой группы.

Анализ протонных спектров 47 стероидов [424а] позволил сделать некоторые полезные выводы о связи между их строением и видом спектра. Во-первых, подтверждается приведенная на рис. 109 и 110 идентификация сигналов от протонов групп CH_3 , находящихся в положениях 10 и 13 (атомы водорода присоединены непосредственно к углеродным атомам 19 и 18). Во-вторых, как и следовало ожидать, положение протонного сигнала от метильной группы сильно зависит от присутствия по соседству шести- или пятичленного цикла. В-третьих, сигналы от водородных атомов при атомах углерода с двойной связью Δ^1 , Δ^4 , Δ^5 , Δ^7 , Δ^9 , Δ^{16} , Δ^{22} занимают в спектре положение, характерное для атомов водорода, находящихся при двойной связи $\text{C}=\text{C}$. В-четвертых, в спектрах оксизамещенных стероидов положение протонного сигнала от атома водорода, присоединенного к третичному атому углерода, зависит от конформации молекулы. Если этот водородный атом находится в аксиальной плоскости, то его сигнал смещен на 20 гц в сторону более сильного поля относительно сигнала от атома водорода, находящегося в экваториальной плоскости молекул C_3 - или C_{11} -оксизамещенных соединений.

е. Металлалкилы. Бейкер [27] исследовал протонные спектры (при 30 Мгц) некоторых металлалкилов, именно $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Спектры этих соединений представлены на рис. 112. Основываясь на выведенной Дейли и Шулер [111] для соединений типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ линейной зависимости разности δ_{CH} — δ_{CH_2} от электроотрицательности атома X (раздел 11-7) и учитывая малую электроотрицательность атомов металлов в металлалкилах, следует ожидать, что сигнал от протонов группы CH_2 будет находиться в области более сильного поля, чем сигнал от группы CH_3 . Для $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ эксперимент подтвердил это предположение (рис. 112). В случае тетраэтилсвинца оказалось, что разность δ_{CH_2} — δ_{CH_3} равна нулю. Несмотря на то, что сигналы от

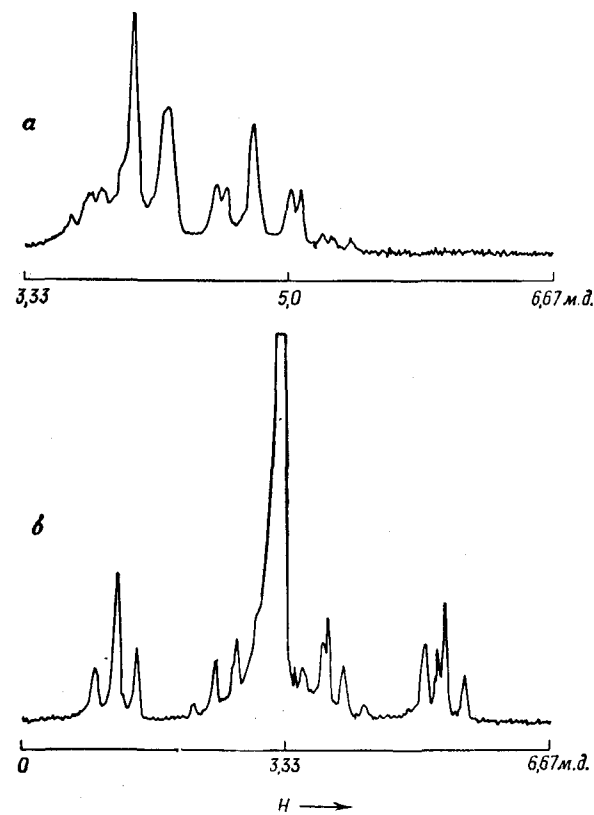


Рис. 112.

Протонный спектр $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при 30 Мгц. (а). Шкала градуирована в м. д. относительно сигнала H_2O . Линии в области относительно сильного поля (начиная с 4,3 м. д.) принадлежат протонам группы CH_2 , а в области более слабого поля — протонам группы CH_3 . (б). Протонный спектр $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ при 30 Мгц. Шкала градуирована относительно H_2O . Центр нерасщепленного сигнала от C_2H_5 расположен при 3,2 м. д. Внешние триплетные сигналы, принадлежащие протонам группы CH_2 , обусловлены спин-спиновым взаимодействием этих протонов с Pb^{207} . Внутренние квартеты принадлежат протонам группы CH_3 . Происхождение дополнительных линий в области относительно сильного поля не выяснено (Бейкер [27]).

групп CH_3 и CH_2 в спектре тетраэтилсвинца обладают одинаковым химическим сдвигом (рис. 112), протоны этих групп, вследствие различия констант спин-спинового взаимодействия с ядром Pb^{207} (спин $1/2$; естественное содержание 21,11%), магнитно не эквивалентны. Гораздо большее расстояние между триплетными сигналами по сравнению с расстоянием между квартетными сигналами приводит к весьма удивительному выводу. Именно, несмотря на меньшее расстояние между группой CH_2 и атомом свинца, спин-спиновое взаимодействие между протонами группы CH_3 и Pb^{207} гораздо сильнее, чем взаимодействие между протонами группы CH_2 и Pb^{207} .

Обычно предполагается, что триметилалюминий существует в виде димера, имеющего или мостиковое строение, похожее на строение диборана, или этаноподобное строение. В первом случае спектр протонного магнитного резонанса должен содержать два сигнала от группы CH_3 . Один из них, имеющий относительную интенсивность, равную 12, должен принадлежать группам CH_3 , присоединенным к атому алюминия, а другой, с относительной интенсивностью 6, — мостиковым группам CH_3 . На самом деле протонный спектр состоит только из одного сигнала. Казалось бы, это служит доказательством этаноподобного строения триметилалюминия. Однако можно попытаться примирить наблюдаемый спектр ядерного магнитного резонанса с мостиковым строением. Предположим, что обе половины молекулы вращаются как сцепленные шестерни со скоростью, достаточно быстрой для усреднения влияния окружения, ответственного за химический сдвиг. В таком случае на протоны всех групп CH_3 будут действовать одинаковые локальные магнитные поля. Следовательно, и в случае мостикового строения триметилалюминия не исключена возможность наличия лишь одиночного сигнала протонного резонанса. Резюмируя, можно сказать, что в данном случае применение метода протонного магнитного резонанса не привело к окончательному решению вопроса.

ж. Прочие применения. Пользуясь методом протонного резонанса, довольно легко удалось [144] выяснить строение продуктов присоединения диметилдихлорсилана к винилацетату и метилакрилату, причем даже не потребовалось искать оптимальных условий работы ЯМР спектрометра.

Была предпринята попытка изучить методом протонного магнитного резонанса следующие протеины: гемоцианин [205], яичный альбумин [144] и рибонуклеазу [395, 207a]. Для гемоцианина и яичного альбумина не удалось получить сигналов протонного магнитного резонанса, тогда как для рибонуклеазы был получен спектр, состоящий из четырех сигналов [205]. Эти факты были

объяснены большей внутренней подвижностью молекулы рибонуклеазы по сравнению с двумя другими протеинами. Кроме того, были исследованы протонные спектры водных растворов некоторых простых аминокислот и дипептидов [435].

Для нитроуретана и нитрамида были исследованы как протонные спектры, так и спектры магнитного резонанса на ядрах N^{14} [370]. Интерпретация этих спектров была произведена с точки зрения строения соответственно RNHNO_2 и H_2NNO_2 *.

* Строение образовавшихся в результате соответствующих реакций 3-[3,5-трет-бутил-4-оксибензил]амин боралкилзамещенного фенолгидразина было выяснено В. Ф. Быстровым и Р. А. Гавором (сообщение на XIV Всесоюзном совещании по спектроскопии в июле 1961 г. в г. Горьком). — *Прим. ред.*

Г Л А В А 12

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ДРУГИХ ЯДЕР

12-1. ВВЕДЕНИЕ

Из всех ядер, обладающих магнитным моментом, H^1 и F^{19} обеспечивают наиболее широкое применение метода ядерного магнитного резонанса не только ввиду их важности для химии, но и ввиду высокой интенсивности их резонансных сигналов. Из других магнитных ядер, резонанс которых представляет значительный интерес с точки зрения изучения химической структуры и с аналитической точки зрения, можно назвать B^{11} , C^{13} , N^{14} , O^{17} , Si^{29} , P^{31} , S^{33} и галоиды. Достаточно хорошие спектры высокого разрешения этих ядер в различных соединениях были получены для всех них, кроме S^{33} . Возможности измерений для галоидов Cl , Bg и J отчасти ограничены.

Специфические задачи, возникающие в большей или меньшей степени при применении техники высокого разрешения для изучения спектров ЯМР всех указанных ядер, обусловлены следующим: 1) малой интенсивностью сигнала, которая может еще больше уменьшиться, вследствие 2) малого содержания ядер данного изотопа, 3) ядерным электрическим квадрупольным моментом, который может вызвать чрезмерное расширение линии, и 4) неблагоприятно большим временем спин-решеточной релаксации.

В большинстве случаев эти обстоятельства, различные для разных ядер, можно скомпенсировать изменениями в методике измерений. В этой связи благоприятен тот факт, что для всех более тяжелых ядер химические сдвиги много больше протонных сдвигов. Поэтому, чтобы получить разрешение, сравнимое с разрешением в протонных спектрах, можно пользоваться значительно большими объемами образца. Это частично компенсирует малую интенсивность сигнала от данных ядер. В некоторых случаях, чтобы возместить малое естественное содержание ядер, можно прибегнуть к изотопному обогащению. Иногда при малой интенсивности сигналов и больших временах релаксации пользуются сигналом дисперсии (раздел 3—5) и условиями быстрого прохождения.

После ядер H^1 и F^{19} наиболее удобны для исследований методом ЯМР ядра P^{31} (со спином $1/2$). Ядра со спином ≥ 1 имеют

электрические квадрупольные моменты. К ним относятся B^{11} , N^{14} , S^{33} и галоиды Cl , Bg и J . Вообще говоря, расширение сигналов, обусловленное квадрупольной релаксацией, вызывает больше затруднений. В случае такого расширения, вызванного наличием других видов ядер в молекуле, можно применить двойной резонанс (раздел 10-3).

Однако квадрупольное расширение резонансных линий B^{11} и N^{14} во многих соединениях незначительно, хотя оно может быть очень велико для магнитных изотопов галоидов Cl , Bg и J . Малая распространенность магнитных ядер C^{13} и O^{17} является следствием законов природы. Если бы их распространенность была велика, то спектры протонного резонанса водородсодержащих соединений значительно усложнились бы, так как углерод и кислород очень часто входят в состав этих соединений. Резонансные спектры C^{13} и O^{17} при естественном содержании могут быть легко получены. Ядра Li^7 , Na^{23} , Al^{27} и других металлов имеют магнитные свойства, необходимые для ядерного магнитного резонанса, но до сих пор этим методом достаточно широко не изучались.

12-2. БОР

Элемент бор имеет два естественных изотопа: B^{10} с естественным содержанием 18,83% и B^{11} с естественным содержанием 81,17%. Оба ядра обладают магнитными моментами (см. приложение А); спин B^{10} равен 3, а спин B^{11} равен $3/2$. Измерения резонанса B^{11} в ряде соединений бора, включая несколько борводородов, произведены Оггом [304], Шулери [419] и Шефером, Шулери и Джонсом [396]. Резонанс наблюдался при фиксированной частоте 9,6257 Мгц, а также при 12,3 Мгц. Дополнительная информация о структуре была получена при исследовании спектров протонного резонанса тех же соединений. Вследствие относительно большой величины сигнала ядер бора, спектр протонного резонанса водородов, связанных с бором, усложняется, так как сигналы расщепляются на большое число компонент тонкой структуры. Спектры протонного резонанса могут быть значительно упрощены, если применить методику двойного резонанса, изложенную в разделе 10-3.

Бораны. Изучение диборана спектроскопическим методом [346] и методом дифракции электронов [187] показывает, что два атома водорода (мостиковые водороды) отличаются от остальных четырех (концевых) водородов и что молекула имеет скорее мостиковую структуру, чем структуру типа этана. Спектры ЯМР боранов представляют значительный интерес в связи с тем, что имеется возможность получить различные сигналы от этих двух

типов протонов, а также от структурно различных ядер бора. Действительно, спектры протонного резонанса B_2H_6 , B_4H_{10} и B_5H_9 , полученные Келли, Райем и Оггом [217] и Шулери [419], показали, что сигнал, обусловленный мостиковыми протонами,

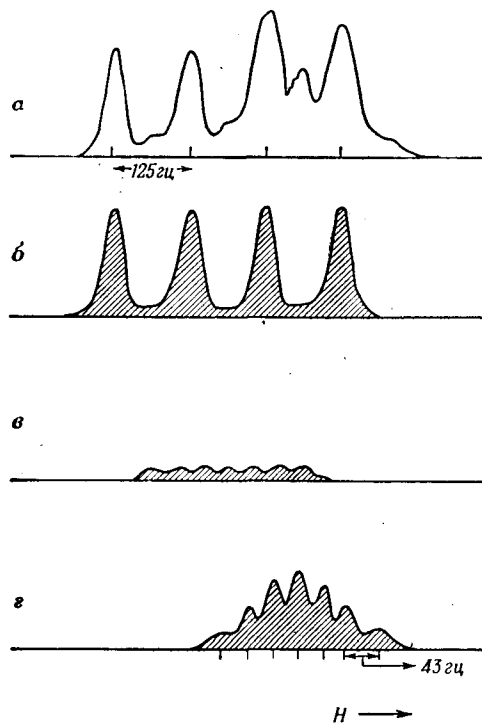


Рис. 113.

a — спектр магнитного резонанса H^1 для диборана на частоте 30 $M\text{гц}$; *b* — сигнал от протонов, непосредственно связанных с B^{11} ; *c* — сигнал от протонов, непосредственно связанных с B^{10} ; *d* — сигнал от мостиковых протонов, связанных с B^{11} (Огг [304] и Шулери [419]).

эквивалентными ядрами B^{11} . 65% линий мультиплета представляют собой сигналы от мостиковых протонов, остальные — неразрешенные сигналы молекул $B^{10}-B^{11}$ и $B^{10}-B^{10}$. Было найдено, что константа спин-спинового взаимодействия между мостиковыми протонами равна 43 $гц$, тогда как для непосредственно связанных концевых протонов она составляет 125 $гц$ [304].

Изложенные выше выводы были подтверждены применением метода двойного резонанса. На ядра B^{11} действует поле с частотой 9,6257 $M\text{гц}$, а спектр H^1 наблюдается при 30 $M\text{гц}$. Это

возникает в более высоком поле, чем сигнал, обусловленный концевыми протонами. Основные особенности таких спектров видны на примере спектра диборана B_2H_6 (рис. 113, *a*), изученного Оггом [304]. Асимметричный вид спектра сразу исключает возможность структуры типа этана для B_2H_6 и находится в хорошем согласии с мостиковой моделью. Спектр усложняется расщеплением, которое обусловлено $2I + 1 = 4$ спиновыми ориентациями B^{11} и $2I + 1 = 7$ спиновыми ориентациями изотопа B^{10} с меньшим естественным содержанием. На рис. 113, *b* и *c* приводятся протонные спектры, обусловленные этими причинами. На рис. 113, *d* схематически показан спектр, возникающий при взаимодействии мостиковых протонов с семью спиновыми ориентациями, обусловленными двумя эквива-

приводит к простому спектру, состоящему из двух линий [419]. На рис. 114, *b* представлен такой спектр, на котором еще различимы слабые компоненты, обусловленные расщеплением B^{10} . Спектр явно показывает, что химический сдвиг мостиковых и

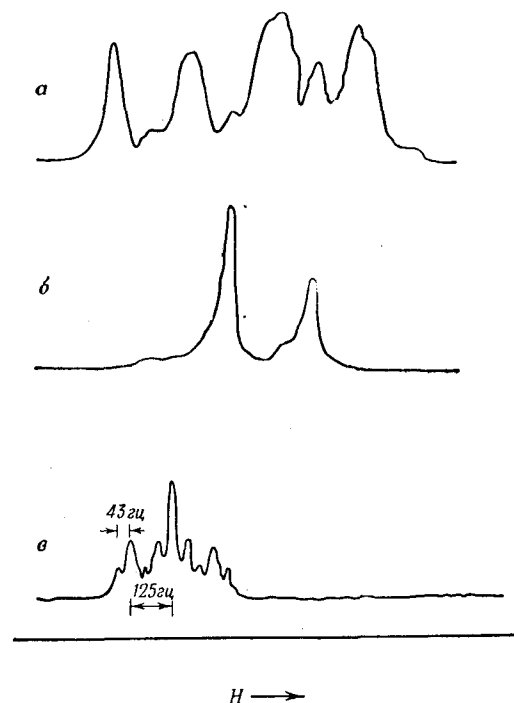


Рис. 114. Спектр ЯМР диборана.

a — спектр H^1 на частоте 30 $M\text{гц}$; *b* — тот же спектр при облучении B^{11} на частоте 9,6257 $M\text{гц}$; *c* — спектр магнитного резонанса B^{11} на частоте 12,3 $M\text{гц}$ (Шулери [419]).

немостиковых протонов различен; последние дают сигнал двойной интенсивности в более низком поле. Окончательным подтверждением этого можно считать спектр B^{11} [304, 419], представленный на рис. 114, *c*. Вид спектра обусловлен сильным спин-спиновым взаимодействием двух эквивалентных протонов с каждым из ядер B^{11} , что вызывает триплет. Каждая его компонента в свою очередь расщеплена в триплет из-за более слабого взаимодействия каждого из ядер с двумя другими эквивалентными протонами. Таким образом, этот спектр находится в полном соответствии с мостиковой моделью.

На рис. 115 приведен спектр ЯМР пентаборана-9 B_5H_9 , изученный Шулером [419]. Как показывает кристаллографический анализ [129] и данные по дифракции электронов [186], в пентаборане-9 атомы бора имеют тетрагональное расположение. Четыре атома бора, лежащие в основании пирамиды, эквивалентны, атом же, находящийся в вершине, отличается от них. Каждый из атомов бора имеет связанный с ним протон (концевой протон), причем протон вершинного атома неэквивалентен четырем другим протонам. Кроме того, атомы бора, лежащие в основании пирамиды, связаны между собой четырьмя мостиковыми протонами. Спектр H^1 (рис. 115, а) содержит четыре интенсивных сигнала, обусловленных спин-спиновой связью каждого ядра B^{11} , находящегося в основании, с протоном. Кроме того, имеются еще четыре слабых сдвинутых сигнала, соответствующих вершинному протону, и большой максимум от мостиковых протонов, наложенный на спектр. При облучении на резонансной частоте ядра бора, лежащего в основании (9,2576 МГц), протонный спектр содержит две линии почти одинаковой интенсивности, свидетельствующие о том, что протоны в основании поровну разделены на два типа: связанные непосредственно и осуществляющие мостиковую связь. Отличие резонансной частоты вершинного атома B^{11} от частоты атома, лежащего в основании, обуславливает лишь частичное исчезновение спин-спинового мультиплета вершинного протона. Путем незначительного изменения частоты, возбуждающей B^{11} , можно

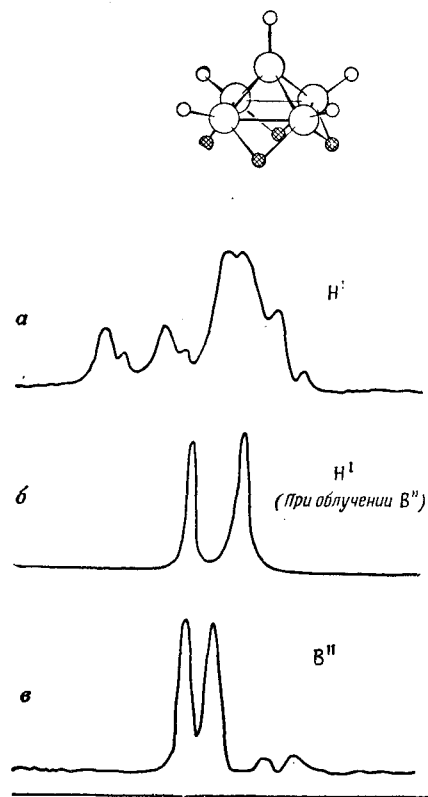


Рис. 115. Спектр резонанса H^1 и B^{11} для пентаборана-9 (B_5H_9).

а — спектр H^1 на частоте 30 МГц; б — тот же спектр при облучении B^{11} на частоте 9,2576 МГц; в — спектр B^{11} на частоте 12,3 МГц (Шулер [419]). Изображена структура молекулы B_5H_9 по Липскому [250]. Мостиковые протоны изображены заштрихованными кружками.

тоны в основании поровну разделены на два типа: связанные непосредственно и осуществляющие мостиковую связь. Отличие резонансной частоты вершинного атома B^{11} от частоты атома, лежащего в основании, обуславливает лишь частичное исчезновение спин-спинового мультиплета вершинного протона. Путем незначительного изменения частоты, возбуждающей B^{11} , можно

«настроиться» на усредненный сигнал вершинного протона, и тогда он появится приблизительно посередине между сигналами от концевых и мостиковых протонов основания [396]. При этих условиях сигналы от мостиковых протонов лишь частично сливаются в усредненный сигнал.

Спектр B^{11} (рис. 115) подтверждает пирамидальную структуру, поскольку он содержит два сигнала с отношением интенсивностей 4:1, причем более слабый сигнал отвечает вершинному атому бора. Каждый из этих сигналов расщеплен в дублет, вследствие взаимодействия с протоном, связанным непосредственно с каждым атомом бора. Компоненты спинового мультиплета, возникающие от мостиковых протонов или от спин-спинового взаимодействия неэквивалентных атомов бора, обнаружены не были.

Спектры ЯМР пентаборана-11 B_5H_{11} и декаборана $B_{10}H_{14}$ были исследованы Шефером, Шулером и Джонсом [396]. Насыщение спинов B^{11} в этих соединениях позволило, как и выше, наблюдать отдельные протонные сигналы от мостиковых и немостиковых протонов для каждого соединения. Для обоих соединений в спектре B^{11} наблюдалась мультиплетная структура сигналов, согласующаяся с молекулярным строением, определенным при помощи рентгеноструктурного анализа [216, 250].

Боргидрид натрия, $NaBH_4$. Резонансный спектр B^{11} раствора $NaBH_4$ [304] в воде содержит квинтет, компоненты которого имеют отношение интенсивностей 1:4:6:4:1. Такой сигнал возникает вследствие спиновых связей бора с четырьмя эквивалентными протонами и, следовательно, согласуется с симметричной структурой иона BH_4^- . Спектр протонного резонанса состоит из четырех интенсивных линий, обусловленных спин-спиновой связью протонов с B^{11} , и семи более слабых линий, отвечающих спин-спиновой связи с изотопом B^{10} . Величины J_{NB} составляют приблизительно 82 гц для B^{11} и 27 гц для B^{10} .

Боргидрид алюминия, $Al(BH_4)_3$. При помощи инфракрасной спектроскопии [347] и дифракции электронов [32, 426] установлено, что в молекуле боргидрида алюминия ядро алюминия находится в центре равностороннего треугольника, образованного тремя ядрами бора. Наиболее вероятным расположением протонов является тетраэдрическая конфигурация четырех протонов вокруг каждого ядра бора, с двумя протонами в концевых положениях и двумя мостиковыми протонами между ядрами бора и ядрами алюминия. Можно ожидать, что такая структура даст спектр, напоминающий спектр диборана (рис. 113). На рис. 116 приведены резонансные спектры ядер H^1 и B^{11} , наблюдавшиеся Оггом и Райем [306]. Спектр протонного резонанса состоит из

одной широкой линии, которая несколько сужается при одновременном резонансном возбуждении ядер B^{11} . Уширение линий, приведенных на рис. 116, *а* и *б*, обусловлено, главным образом, электрическим квадрупольным взаимодействием (раздел 10-3)

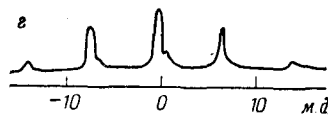
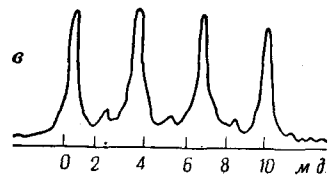
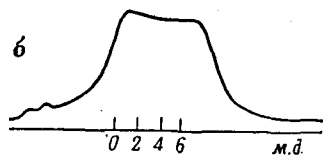
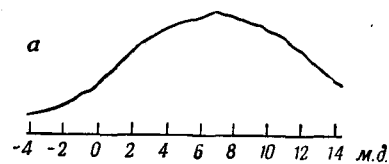


Рис. 116. Резонансные спектры H^1 и B^{11} для $Al(BH_4)_3$.

а — резонансный сигнал H^1 при 30 Мгц; *б* — то же, что и в случае *а*, но при действии на B^{11} поля с частотой 9,6257 Мгц; *в* — то же, что и в случае *а*, но при действии на Al^{27} поля с частотой 7,8177 Мгц; *г* — резонансный сигнал B^{11} при частоте 12,3 Мгц (Огг и Рай [306]).

Основываясь на изучении резонанса протонов и бора, Огг и Рай [306] показали, что боргидрид алюминия при температуре выше 80° разлагается на диборан B_2H_6 и соединение состава $Al_2B_4I_{18}$. Это последнее также содержит симметричные группы

с ядром Al^{27} , имеющим спин $5/2$. Это уширение может быть снято одновременным резонансным возбуждением ядер Al^{27} , и тогда протонный спектр приобретает структуру, подобную структуре спектра ионов BH_4^- [304]. Из этого следует, что все протоны непосредственно связаны с ядрами бора и химически эквивалентны. Это подтверждается спектром B^{11} , который имеет квинтиплет, подобный наблюдаемому в спектре ЯМР B^{11} ионов BH_4^- .

Протонный спектр, представленный на рис. 116, имеет некоторую структуру и может быть истолкован как уширенный мультиплет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием протона с ядром Al^{27} , причем величина этого взаимодействия указывает на прямую связь между этими двумя ядрами. Отсюда можно заключить, что протоны непосредственно связаны как с алюминием, так и с бором, и что все протоны эквивалентны. Следовательно, если в структуру боргидрида алюминия входят как концевые, так и мостиковые протоны, то их различные химические окружения должны одинаковым образом усредняться некоторым динамическим процессом, происходящим внутри молекулы.

BH_4 и может включать два водородных мостика между атомами алюминия [306].

$(CH_3)_2PnBH_3$. Спектр ЯМР этой молекулы, изученный Шулеры [419], представляет интерес как хорошая иллюстрация цен-

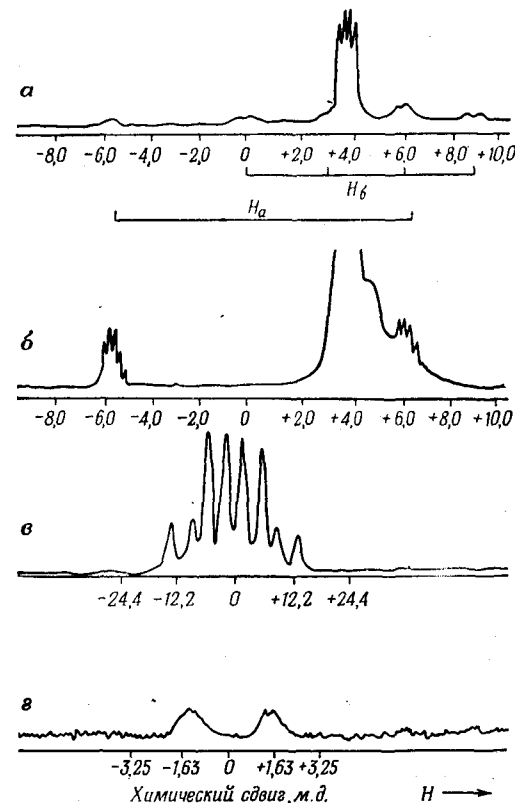
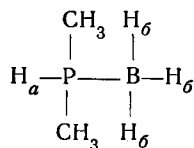


Рис. 117. Спектр ЯМР для молекулы $(CH_3)_2PnBH_3$.

а — резонансный спектр H^1 при 30 Мгц; *б* — то же, что и в случае *а*, но при облучении B^{11} на частоте 9,6257 Мгц; *в* — резонансный спектр B^{11} при 12,3 Мгц; *г* — резонансный спектр P^{31} при 12,3 Мгц (Шулеры [419]).

ности тех сведений, которые можно получить, изучая отдельные резонансные сигналы от различных магнитных ядер молекулы и, в случае необходимости, для упрощения спектра, применяя метод двойного резонанса. У этой молекулы из четырнадцати ядер двенадцать — магнитные. На рис. 117 воспроизведены

резонансные спектры H^1 , B^{11} и P^{31} . Изучение этих спектров приводит к следующей структуре молекулы:



Протонный спектр содержит интенсивный сигнал от двух эквивалентных метильных групп, расщепленный на четыре компоненты вследствие взаимодействия со спинами фосфора и атома H_a . Четыре сигнала со сдвигами 0; 3,0; 6,0 и 9,0 м. д. сливаются при облучении ядер B^{11} (рис. 117, б), поэтому их следует приписать протонам H_δ . Протон H_a дает две линии со сдвигом 6,0 и —5,7 м. д. Такое большое расщепление дублета указывает на прямую связь протона с атомом фосфора. Сигналы от H_a становятся более сильными при облучении B^{11} , выявляя расщепление, обусловленное взаимодействием с шестью эквивалентными протонами метильных групп.

Спектр B^{11} (рис. 117, в) содержит квартет с отношением интенсивностей 1:3:3:1, причем каждая компонента квартета — двойная. Этот квартет создается тремя эквивалентными протонами H_δ , подтверждая этим наличие группы BH_3 . Удвоение линий квартета возникает вследствие взаимодействия со спином фосфора, равным $1/2$.

Наконец, спектр P^{31} состоит из дублета, подтверждая этим правильность вывода о прямой связи фосфора с атомом H_a , сделанного при анализе протонного спектра, где наблюдается та же самая величина константы спин-спинового взаимодействия J_{PH_a} . В табл. 51 собраны значения всех констант спин-спинового взаимодействия, полученных из приведенных выше спектров.

Таблица 51

КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ [419] ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ
(CH_3)₂ $P^{31}H_aB$ (H_δ)₃, гц

Спектр	J_{HP}	J_{HH_a}	J_{PH_a}	J_{BH_δ}	J_{BP}	J_{PH_δ}
H^1	12	6	350	90		12
B^{11}				90	50	
P^{31}			350			

12-3. УГЛЕРОД

Единственным устойчивым изотопом углерода, обладающим магнитным моментом, является C^{13} ($I = 1/2$); его естественное содержание составляет 1,1%. Низкая распространенность этого

изотопа, а также присущее ему большое время релаксации T_1 (порядка минуты для большинства соединений углерода) чрезвычайно затрудняют прямые измерения резонансного поглощения. Однако Лаутербуру [236] удалось успешно исследовать спектр ЯМР углерода C^{13} (при естественном содержании) для ряда разнообразных соединений путем измерения резонансных сигналов дисперсии в условиях быстрого прохождения. Сигналы ядерного резонанса наблюдались при фиксированной частоте 8,5 Мгц в поле около 7940 гс. Для некоторых наиболее подходящих соединений возможны наблюдения и спектров поглощения. Измерения резонанса C^{13} для большого числа соединений были произведены также Холмом [194] в поле, близком к 10 000 гс. В этих измерениях также использовался сигнал дисперсии. При наличии непосредственной связи хлора или азота с углеродом интенсивность сигнала обычно заметно снижается. Так, например, резонанс CCl_4 вообще может наблюдаться только при очень быстром прохождении после паузы в несколько минут, необходимой для релаксации.

В табл. 52 собраны значения измеренных химических сдвигов относительно сигнала от бензола. Для соединений, содержащих более одного типа эквивалентных углеродных атомов, ядра, изучавшиеся в каждом случае, отмечены звездочкой. На рис. 118 показаны некоторые характерные сдвиги резонанса C^{13} для ряда различных классов соединений [194]. Наибольшие сдвиги в область сильных полей наблюдаются в тех случаях, когда углерод

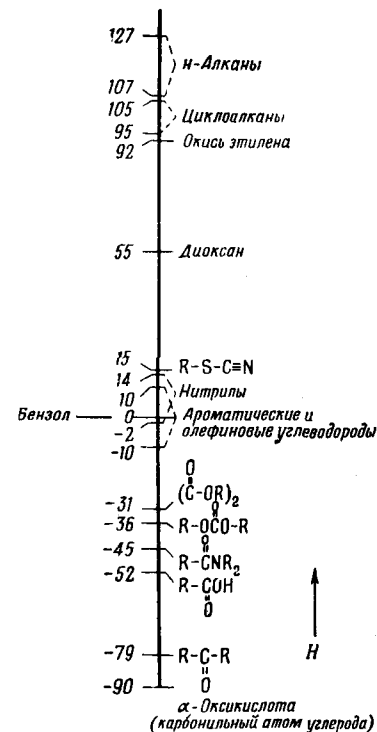


Рис. 118. Типичные химические сдвиги C^{13} (в м. д.) для различных классов соединений (Холм [194]).

Таблица 52

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ C^{13}

(Для соединений, имеющих несколько типов углеродных атомов, звездочка обозначает ядра, для которых производились измерения)

Соединения	δ , м. д.		J_{CH} , гц, ссылка 236
	ссылка 194	ссылка 236	
CH_2J_2	190		
$CBrl_4$ (твердое состояние)		155	
CH_3J	153	148	151
$(CH_3)_4Sn$		137	126
C^*H_3CN		130	136
$(CH_3)_4Si$		129	120
CH_3Br	126	118	153
$CHBr_3$		115	208
CH_3NH_2	116		
C^*H_3COOH		108	131
$C_6H_3(C^*H_3)_3$ (мезитилен)		107	126
CH_2Br_2	111	106	185
$(CH_3)_2S$	109		
$(CH_3)_4C^*$		101	
CH_3Cl	107		
C_6H_{12} (циклогексан)		100	140
$(C^*H_3)_2CO$		98	122
$(C^*H_3)_4C$		97	120
$(C^*H_3)_2NCHO$		93	139
CH_3OH	81	79	144
CH_2Cl_2	76	74	162
$(CH_3)_4NCl$ (водный раствор)		73	146
CH_3NO_2	53	63	137
Диоксан	55	60	144
CCl_3Br		59	
$CHCl_3$	52	48	193
$HCHO$ (38%-ный водный раствор)		40	172
$(H_2CO)_3$ (водный раствор)		33	
$(CH_3O)_2C^*H_2$		33 ^{a)}	
CCl_4	35	26	
C^*F_3COOH		13	
CH_3C^*N		7	
$CHCl=CHCl$ (цис)		5	203
$C_6H_3(CH_3)_3$ (мезитилен, положения 2,4,6)		1	160
C_6H_6	0	0	159

Продолжение табл. 52

Соединения	δ , м. д.		J_{CH} , гц, ссылка 236
	ссылка 194	ссылка 236	
$C_{10}H_8$ (нафталин)		0	157
$(C_2H_5O)_3C^*H$		0 ^{a)}	
$C_6H_3(CH_3)_3$ (мезитилен, положения 1,3,5)		-10	
$(C_2H_5O)_4C^*$		-12 ^{a)}	
$(C_2H_5O)_2C^*O$		-27	
$(CH_3)(C_2H_5)C^*NOH$		-33	
$(CH_3)_2NC^*HO$		-36	198
CF_3C^*OON		-37	
$HCOOH$	-37	-39	218
$(CH_3C^*O)_2O$		-39	
K_2CO_3 (водный раствор)		-43	
$CH_3C^*OOSCH_3$		-43	
CH_3C^*OON		-50	
KCN (водный раствор)	-49		
CH_3C^*OOK		-55	
CS_2		-65	
$(C_6H_5)(CH_3)C^*O$		-70	
CH_3C^*NO		-72	174
$(CH_3)_2C^*O$		-78	

а) Ссылка 235.

связан с более тяжелыми атомами, такими, как Br, J или Sn. Для тех же молекул, где углерод связан с кислородом (например, в карбонильных или карбоксильных группах), наблюдаются сдвиги преимущественно в сторону слабого поля. Углеродный резонанс у алифатических углеводородов возникает при значительно более сильных полях, чем у ароматических углеводородов. Причина этого может заключаться в том, что у ароматических соединений низколежащие возбужденные состояния дают больший парамагнитный вклад (раздел 7-4).

Относительно большие химические сдвиги для углерода, видимо, довольно чувствительны к структурным различиям внутри молекулы. Так, например, резонансные сигналы двух неэквивалентных групп атомов углерода в мезитиле, занимающих положения 2, 4, 6 и 1, 3, 5, различаются на 11 м. д. Многие из соединений, включенных в табл. 52, дают относительно

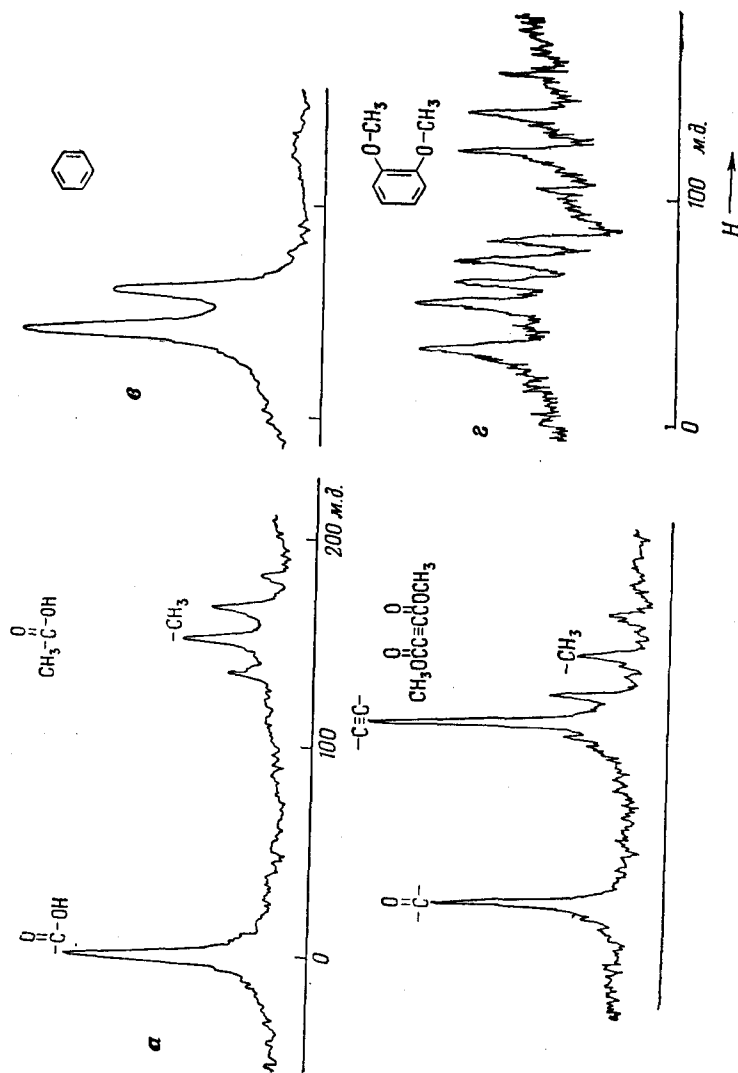


Рис. 119. Резонансный спектр C^{13} (естественное содержание) при 8,5 Мгц.
а — уксусная кислота; б — диметилацетилендикарбоновая кислота; в — бензол; г — о-диметоксибензол. Химические сдвиги измерены относительно резонансного сигнала углеродного атома карбоксила уксусной кислоты (Лаутербур [235]).

простые спектры C^{13} , однако некоторые спектры более сложны вследствие перекрывания мультиплетов. Ряд интересных примеров резонансных спектров C^{13} , опубликованных Лаутербуром [235], воспроизведен на рис. 119. Расшифровка спектра сильно облегчается вследствие наличия тонкой структуры спектров, обусловленной протонами, непосредственно связанными с отдельными углеродными атомами.

Так, сигнал углеродного атома метильной группы представляет собой легко распознаваемый квартет. Резонансный сигнал атома C^{13} , входящего в состав молекулы бензола, представляет собой дублет; расщепление вызвано атомом водорода, непосредственно связанным с данным атомом углерода*. На рис. 119,г приведен спектр C^{13} для двузамещенного бензола — диметоксибензола. Химические сдвиги между сигналами трех неэквивалентных углеродных атомов бензольного кольца (пять сигналов в области более слабого поля, изображенных на рисунке) сравнительно велики.

Химический сдвиг резонансного сигнала C^{13} , входящего в метильную группу, проявляет заметную зависимость от природы элемента, с которым эта группа связана. На рис. 120 показана зависимость химических сдвигов резонансных сигналов C^{13} для некоторых метилгалогенидов и тетраметильных соединений от электроотрицательности присоединенного атома (точка со знаком N соответствует иону $N(CH_3)_4^+$). Очевидно наличие простой линейной зависимости. При возрастании электроотрицательности сигнал C^{13} сдвигается в область более слабого поля. Однако существуют дополнительные эффекты, вступающие в действие при увеличении степени замещения в метильной группе. На рис. 121 показаны изменения химических сдвигов резонансных сигналов

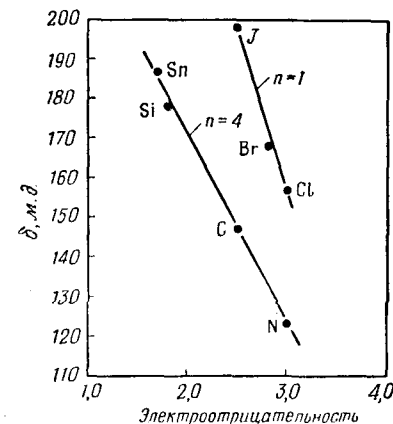


Рис. 120. Зависимость химических сдвигов C^{13} для соединений типа $(CH_3)_n X$ от электроотрицательности по Полингу. Химические сдвиги измерены по отношению к углеродному атому карбоксила уксусной кислоты (Лаутербур [235]).

* Компоненты этого дублета не одинаковы по величине вследствие насыщения, возникающего из-за более короткого времени релаксации протонных спинов, связанных с ядрами углерода. Когда спектр проходит в обратном направлении, более интенсивен сигнал со стороны большего поля.

C^{13} по мере возрастания степени замещения в метане (для нижней кривой R означает метильные или этильные группы). Возрастающая степень замещения хлором приводит к увеличению сдвига сигналов углеродного резонанса в область более слабых полей. Однако эта тенденция, по-видимому, прекращается в бромзамещенных соединениях и становится полностью обратной в йодзамещенных соединениях. Эти кривые, по-видимому, сходятся в общей точке. Можно ожидать, что эта точка соответствует положению сигнала резонанса C^{13} для CH_4 . Грубая экстраполяция всех четырех кривых дает для этой последней точки величину около 190–200 м. д.

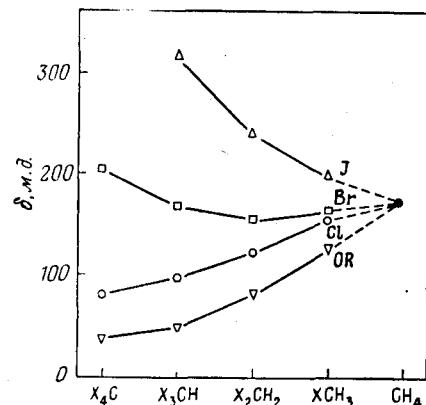


Рис. 121. Зависимость химических сдвигов C^{13} , измеренных относительно углеродного атома карбоксила уксусной кислоты, от степени замещения метана (Лаутербур [235]).

Таим образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о зависимости сдвигов резонансных сигналов C^{13} от электроотрицательности, а также от природы галоида и числа его атомов. По-видимому, эти эффекты аддитивны. Так, например, при последовательном замещении атомов хлора бромом в CCl_4 наблюдается линейное изменение химического сдвига резонансного сигнала C^{13} [235]. Аналогичные изменения обнаружены в нескольких рядах соединений типа $XC^*H_{3-n}(CH_3)$ при последовательном замещении метильных групп водородом.

В случае ароматических соединений химический сдвиг резонансного сигнала C^{13} представляет особый интерес и открывает возможности детального изучения распределения электронного заряда в ароматических кольцах. Лаутербур [235] измерил химический сдвиг сигналов C^{13} метильной группы, входящей в состав ряда замещенных толуолов. В табл. 53 приводятся значения химических сдвигов, измеренных для соединений, в которых заместители занимают орто-, мета- или пара-положения. Как и в случае соответствующего протонного химического сдвига (раздел 11-5) или химического сдвига фтора (раздел 12-6), можно ожидать соответствия между величиной химических сдвигов и константой Гаммета σ . Экспериментальная погрешность в определении сдвига оценивается в $\pm 0,3$ м. д. [235]. В общем случае сдвиги C^{13} лучше согласуются с соответствующими сдвигами фтора,

Таблица 53

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ C^{13} МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУОЛА [235]
(в м. д. по отношению к карбоксильному атому углерода уксусной кислоты)

Заместитель	Химический сдвиг C^{13} метильной группы для заместителя в положении		
	орто-	мета-	пара-
H	156,9	156,9	156,9
F	164,2	158,4	157,8
Cl	158,2	157,6	157,5
Br	156,1	157,6	157,6
I	147,6 ^{a)}	156,6	156,8
OH	162,0	156,5 ^{a)}	157,5
NH ₂	160,6 ^{a)}	156,0 ^{a)}	157,7
CH ₃	159,2	157,2 ^{a)}	157,4
NO ₂	161,3 ^{a)}	157,8	156,9
CN	158,1	157,4	156,8

^{a)} Измеряемое соединение содержит также группу CH_3 в мета-положении.

чем с константной Гаммета σ . Наибольший эффект обнаруживается, когда заместитель находится в орто-положении. Константа спин-спиновой взаимодействия протона с углеродом (значения константы приведены в табл. 52) относительно велика и заметно меняется для различных соединений. Эта константа имеет тенденцию к увеличению при уменьшении магнитного экранирования протона [236]. Однако это взаимодействие быстро ослабевает с расстоянием, и для водорода, отделенного от углерода более чем одной связью, экспериментально не удалось обнаружить какого-либо взаимодействия. Между атомами углерода, конечно, также не может быть заметного взаимодействия вследствие низкой концентрации C^{13} .

12-4. АЗОТ

Одно из первых открытий химического сдвига было сделано Проктором и Ю [354] при исследовании сигнала ядерного резонанса N^{14} в связи с определением магнитного момента этого ядра. Было обнаружено, что резонансная частота N^{14} сильно зависит от выбора химического соединения. Для раствора NH_4NO_3 появляются два резонансных сигнала, отстоящих один от

другого на 0,1 кГц в поле 10 500 Гс (~300 м. д.). Относительные химические сдвиги были измерены для нескольких соединений. Результаты приведены во второй колонке табл. 54. Масуда и Канда [264] дополнили эти результаты. Они применяли частоту 1,92 МГц и поле 6221 Гс. В третьей колонке таблицы приведены полученные ими значения химических сдвигов относительно исходного сигнала иона NO_3^- . Более исчерпывающие измерения проводились Холдером и Клейном [192], данные которых также включены в табл. 54. Результаты Холдера и Клейна находятся в хорошем соответствии с данными Масуда и Канда; исключение составляет мочевины, для которой получено сильное расхождение в значениях химических сдвигов.

Таблица 54

химические сдвиги N^{14} по отношению к иону NO_3^-

Соединение	δ , м. д.		
	Проктор и Ю [354]	Масуда и Канда [264]	Холдер и Клейн [192]
NH_4OH (28%)	364	372	
NH_4^+	303	346	348
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		346	
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$			321
N_2H_4			312
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$			298
NH_3			290
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	303	346	282
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$			266
CH_3CONH_2			244
SCN^-		151	152
CH_3CN			131
CN^-	61	112	126
HNO_3 (100%)		52	
$\text{C}(\text{NO}_2)_4$, $\text{C}_2(\text{NO}_2)_6$			46
Пиридин			22
N_2			14
NO_3^-	0	0	0
CH_3NO_2		0	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$			— 2
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$			— 26
NO_2^-			—254

Химические сдвиги, приведенные в табл. 54, выявляют общую направленность в изменении δ , хотя полное объяснение зависимости δ от строения молекул с точки зрения электронной структуры пока еще невозможно. Резонанс ядра N^{14} , входящего в состав иона NH_4^+ или в другие соединения, где азот связан с водородом, наблюдается при наибольших полях, тогда как резонанс для соединений, в которых азот связан с атомами кислорода, наблюдается при наименьших полях. Химический сдвиг сигнала от азота для соединений, в которых азот связан с углеродом, близок к промежуточному положению. Все это указывает на то, что электроотрицательность соседних атомов есть важный фактор, определяющий величину химического сдвига. Было сделано предположение [192], что уменьшение ионного характера связи и усиление ковалентности создает асимметрию в электронной структуре, ведущую к увеличению парамагнитного сдвига в область низких полей (см. также раздел 7-4). В связи с этим полезно отметить, что химический сдвиг в ковалентной молекуле N_2 близок к сдвигу для иона NO_3^- .

Химические сдвиги, приведенные в табл. 54, были измерены для водных растворов, за исключением некоторых соединений, жидких при комнатной температуре. Было обнаружено, что в этих условиях сдвиги для ионов нитрата, нитрита и аммония зависят как от концентрации, так и от pH раствора [264, 182]. Масуда и Канда воспользовались этим обстоятельством для определения степени диссоциации в водном растворе (раздел 18-1).

В большинстве случаев спектры магнитного резонанса N^{14} имеют очень широкие линии. Поскольку ядра N^{14} имеют квадрупольный момент, асимметрия в распределении электронного заряда вблизи ядра, возникающая при образовании химических связей, должна уширять сигнал (раздел 3-3). Подобное явление наглядно демонстрируется результатами исследования резонанса N^{14} для аммиака и аминов, а также их солей, проведенного Оггом и Райем [308]. Резонансный спектр N^{14} для чистого сухого NH_3 , изображенный на рис. 42 (стр. 130) состоит из очень широкого сигнала с четырьмя компонентами, обусловленными спин-спиновым взаимодействием ядра азота с тремя протонами. Для иона же NH_4^+ , в котором электронная конфигурация симметрична относительно атома азота, сигналы получаются сравнительно узкими. Например, спектр N^{14} для подкисленного * NH_4Cl (рис. 42, в) содержит пять ожидаемых компонент, обусловленных спин-спиновым взаимодействием ядра азота с четырьмя эквивалентными протонами. На рис. 122 приведены спектры для

* Добавление кислоты к этим растворам подавляет обмен с протонами воды.

ряда метиламмонийхлоридов [308]. Ширина линии для иона CH_3NH_3^+ меньше, чем для аммиака, но значительно больше, чем для иона NH_4^+ . Далее, при увеличении степени замещения на

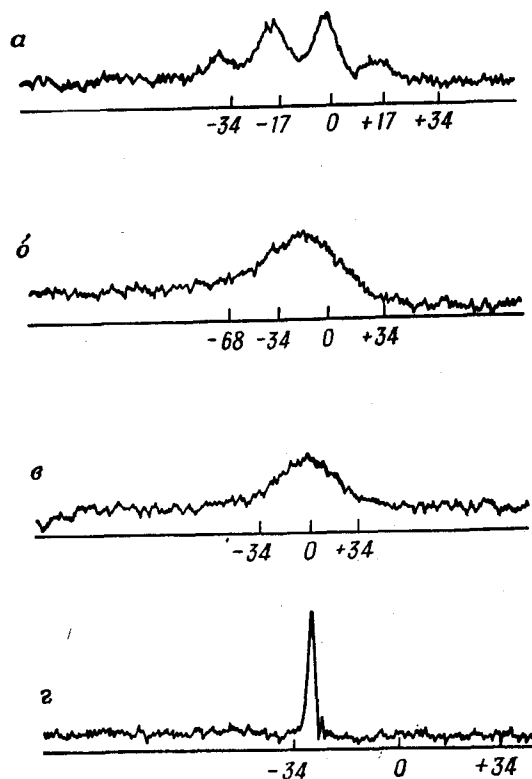


Рис. 122. Резонансные спектры N^{14} для хлоридов метиламмония в подкисленных водных растворах, полученные при 3 Мгц. Шкала в м. д. относительно сигнала N^{14} для насыщенного водного раствора нитрата аммония (Огг и Рай [308]).

а — CH_3NH_3^+ ; б — $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$; в — $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$;
г — $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$.

метильную группу не происходит заметного сужения линии, вплоть до получения иона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Распределение заряда у этого иона вновь становится симметричным, как и у иона NH_4^+ , и сигнал снова оказывается узким.

Затруднение с квадрупольным уширением спектра ЯМР азота может быть преодолено, если вместо N^{14} воспользоваться изотопом N^{15} , имеющим спин $1/2$. Однако в этом случае необходимо изотопное обогащение, так как N^{15} дает слабый сигнал (приложение А) и имеет низкое естественное содержание. Поэтому исследование резонанса N^{15} ограничивается в основном лишь некоторыми специальными применениями.

12-5. КИСЛОРОД

Исследование ЯМР кислорода сильно ограничивается относительно низким содержанием ($\sim 0,04\%$) O^{17} , единственного изотопа кислорода, имеющего магнитный момент. Однако Уиверу, Толберту и Лафорсу [458] удалось все же провести успешные измерения резонанса O^{17} для ряда соединений. Было обнаружено, что за немногими исключениями естественное время тепловой релаксации T_1 ядер O^{17} достаточно мало. Это обеспечивает экспериментальные условия для наблюдения резонанса при медленном прохождении. При этом измерялся сигнал дисперсии, так как при условиях его наблюдения оптимальная величина высокочастотного поля, требуемая для получения наибольшего сигнала, менее критична. Для воды было получено отношение сигнала резонанса к шуму, равное 50. При этих условиях оказалось возможным измерить без изотопного обогащения химические сдвиги O^{17} в соединениях, указанных на рис. 123, многие из которых имеют относительно более низкую концентрацию кислорода, чем вода. В среднем для поля около 10 000 гс наблюдавшаяся ширина линии имела порядок 0,3 гс.

Из всех измеренных соединений резонансный сигнал от кислорода оказался при наибольшем поле в случае воды. В этом отношении имеется большое сходство с химическим сдвигом от N^{14} (раздел 12-4), заключающееся в том, что при наличии химической связи с атомами водорода сигналы резонанса наблюдаются в области наибольших значений напряженности поля. Сходство с химическим сдвигом азота распространяется также и на другие соединения. Так, для ионов NO_3^- и NO_2^- химические сдвиги N^{14} и O^{17} имеют одинаковые знаки и порядок величины. Некоторый интерес представляют два сигнала резонанса O^{17} у этилнитрата. Эти сигналы, имеющие отношение интенсивностей 1 : 2, могут быть отнесены соответственно к кисло-

роду группы $\text{C}-\text{O}-\text{N}$ и группы $\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$, причем в последней

группе два кислородных атома эквивалентны. Аналогично этому мультиплетные резонансные сигналы O^{17} должны ожидать и

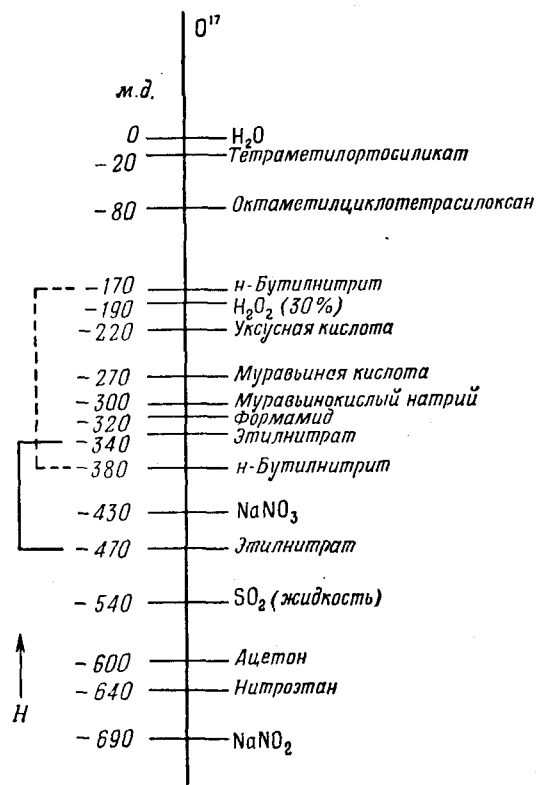


Рис. 123. Химические сдвиги резонансных сигналов O^{17} (при естественном содержании) относительно воды для ряда соединений. Скобки слева указывают соединения, для которых наблюдались два разных сигнала. Пунктирные скобки указывают на то, что данное измерение осложнялось плохим соотношением сигнал/шум (Уивер, Толберт и Лафорс [458]).

у алкилсульфатов, алкилсульфитов, алкилфосфатов и близких к ним соединений.

12-6. ФТОР

Ядро F^{19} занимает важное место в спектроскопии ЯМР и ее применениях в химии. Как и водород, фтор одновалентен и способен соединяться со многими элементами, образуя широкое

разнообразие химических соединений. Ядро F^{19} , как и протон (приложение А), дает сильный резонансный сигнал и, в отличие от большинства тяжелых ядер, имеет благоприятное время спин-решеточной релаксации T_1 для большей части соединений. Более того, ядро F^{19} имеет определенное преимущество перед протоном, заключающееся в том, что диапазон химических сдвигов F^{19} в соединениях фтора примерно на порядок величины больше, чем соответствующие сдвиги у водородсодержащих соединений. Соответственно и требования к аппаратуре высокого разрешения, необходимой для получения тех же сведений, что и при исследовании протонного резонанса, обычно не столь жестки. Ввиду того что ядро фтора, подобно протону, имеет спин $1/2$, замещение водорода на фтор часто дает спектры ЯМР, очень похожие на соответствующие протонные спектры. При этом не только химический сдвиг, но и константа спин-спинового взаимодействия у фтора также оказывается большей, чем у протона.

а. Химические сдвиги фтора. Общее обсуждение химических сдвигов фтора было дано в разделе 7-4. По теории Сайки и Слихтера [393], основная причина химических сдвигов для соединений фтора заключается в изменении локальной парамагнитной циркуляции тока внутри атома фтора. Этот парамагнитный вклад, дающий сдвиг в сторону более слабого поля (слабое экранирование), имеет наибольшую величину у ковалентно связанного фтора и равен нулю для сферически симметричного иона F^- (раздел 7-4). Таким образом, можно ожидать зависимости величины парамагнитного вклада от ионного характера химической связи и, следовательно, простой зависимости химического сдвига от электроотрицательности атома или группы атомов, с которой связан фтор. Многочисленные экспериментальные данные, приведенные в настоящем разделе, в общем подтверждают такое представление. Однако очевидно также, что в некоторых других случаях величина измеренных химических сдвигов сильно зависит и от других факторов.

Неорганические соединения фтора. Дикинсон [118] одним из первых открыл химические сдвиги, исследуя резонанс на ядрах F^{19} у ряда соединений фтора. При этом обнаружилась сильная зависимость сдвига резонансного сигнала от характера химической связи фтора. В дальнейшем было показано, что эти сдвиги нельзя объяснить только различием в диамагнитном экранировании у нейтрального атома и у иона фтора.

Многочисленные измерения химических сдвигов F^{19} для ряда неорганических соединений фтора были проведены Гutowским

Таблица 55

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ F^{19} НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА [159]
(измерения проведены в поле 6365 гс)

Соединение а)	Химический сдвиг б), м. д.	Соединение а)	Химический сдвиг б), м. д.
F_2	0	CF_4	491,0
JF_7	261,5	PF_3	491,1 (с)
NF_3	285,0	—	436,3 (с)
BrF_5	290,5 (в)	SbF_3	507,9
	152,9 (м)	PF_5	520,3 (с)
ClF_3	343,4	—	483,9 (с)
SeF_6	372,7	SbF_5	537,3
SF_6	375,6	F^-	548,2
JF_5	418,2 (в)	BF_3	555,5
	368,9 (м)	SiF_4	598,9
BrF_3	461,1	BeF_2	599,1
AsF_3	469,1	GeF_4	608,8
TeF_6	485,9	HF	625,0

а) F_2 , использованный как эталон, исследовали в газовой фазе при 25 атм. Ион F^- исследовали в водном растворе KF ; SbF_2 также исследовали в водном растворе. Все остальные соединения исследовали в виде чистых жидкостей.
б) Буквы (в), (с) и (м) означают, соответственно, компоненты спектра высокой, средней и малой интенсивности.

и Гофманом [158, 159]. Их результаты приведены в табл. 55. В этом ряду соединений резонанс для молекулы F_2 (сигнал которой был произвольно выбран за начало отсчета) наблюдается при наиболее слабом поле, а резонанс для молекулы HF — при наиболее сильном. Как видно из таблицы, некоторые соединения дают не один резонансный сигнал. У молекул PF_3 и PF_5 резонансный сигнал фтора представляет собой симметричный дублет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием с фосфором [166] (рис. 37, стр. 121). Молекулы BrF_5 и JF_5 дают по два сигнала неодинаковой интенсивности, обусловленных наличием в этих молекулах двух групп неэквивалентных атомов фтора. Отношение величин сигналов в этом случае составляет 4:1, что соответствует представлению о том, что эти молекулы построены в виде тетрагональной пирамиды [260]. Более слабый сигнал, наблюдаемый у каждого соединения в области слабого поля, может быть отнесен к атому фтора, находящемуся в вершине пирамиды. Соединения SbF_5 и JF_7 дают

широкие сигналы, указывающие на наличие мультиплетов, которые, однако, в условиях эксперимента не были разрешены.

Химические сдвиги, приведенные в табл. 55, проявляют две общие тенденции. Сигнал фторного резонанса все более смещается в область более слабого поля при возрастании порядкового номера центрального атома в пределах данного периода периодической системы элементов. Так, для первого периода резонансный сигнал BeF_2 наблюдался в области наиболее сильного поля, а сигнал F_2 — наиболее слабого. Более общую зависимость иллюстрирует рис. 124, на котором изображена зависимость химических сдвигов фтора от электроотрицательности (по Полингу) центрального атома, с которым связаны атомы фтора. Резонансный сигнал имеет тенденцию смещаться в область более слабого поля с возрастанием электроотрицательности. Это означает, что чем прочнее электроны удерживаются атомом, присоединенным к фтору, тем менее активно они участвуют в магнитном экранировании ядра фтора. Возрастание электроотрицательности присоединенного атома все более нарушает симметрию заряда, свойственную иону F^- , увеличивая этим парамагнитную добавку и приводя к сдвигу резонансного сигнала в сторону более слабого поля (раздел 7-4).

Необычно большой сдвиг в область слабого поля (—330 м. д. относительно F_2) был обнаружен для UF_6 [418]. Здесь парамагнитный вклад в величину сдвига фтора почти вдвое больше, чем у F_2 (раздел 7-4). Сильбиджер и Бауэр [426] в качестве возможного объяснения выдвинули предположение о существовании у UF_6 низколежащих возбужденных уровней.

Галогидозамещенные метана. Дальнейшее подтверждение общей зависимости химического сдвига фтора от электроотрицательности атома или атомной группы, присоединенной к фтору, было получено Мейером и Гутовским [285] при исследовании

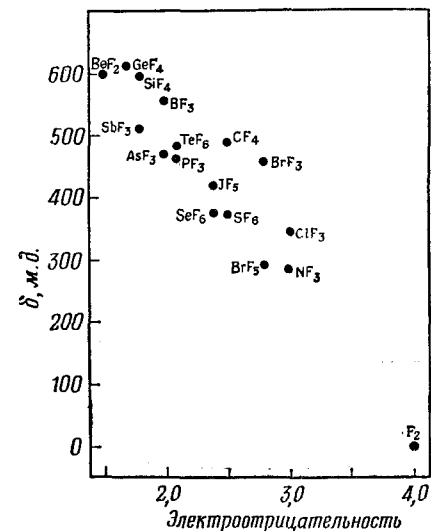


Рис. 124. Химические сдвиги резонансных сигналов F^{19} для ряда соединений фтора, отложенные в зависимости от электроотрицательности центрального атома, с которым связан фтор (Гутовский и Гофман [159]).

ряда галоидозамещенных метана. Эти данные приведены в табл. 56. В ряду CF_3H , CF_2H_2 , CF_3H и CF_4 последовательное

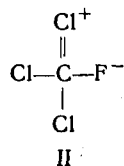
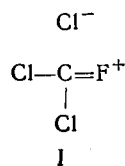
Таблица 56

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ F^{19} В ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА [285]

Соединение	δ_F , м. д.	Соединение	δ_F , м. д.
CF_4 ^{а)}	0	CF_3Cl	—36,8
CF_3H	18,2	CF_2Cl_2	—60,4
CF_2H_2	80,9	CFCl_3	—76,7
CFH_3	210,0		

^{а)} Опорное соединение.

замещение атома водорода метана более электроотрицательным атомом фтора вызывает возрастающее смещение резонансного сигнала фтора в область более слабого поля. Можно ожидать, что эффективная электроотрицательность группы, влияющей на резонанс фтора в каждом соединении, возрастает в следующем порядке: $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{F} < -\text{CHF}_2 < -\text{CF}_3$. Это находится в соответствии с наблюдаемыми сдвигами для фтора. По той же причине аналогичная тенденция в изменении сдвигов фтора должна была бы ожидаться и для соединений CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl и CF_4 в соответствии с увеличением электроотрицательности групп в следующем порядке: $-\text{CCl}_3 < -\text{CCl}_2\text{F} < -\text{CClF}_2 < -\text{CF}_3$. Однако наблюдаемые в указанном ряду химические сдвиги (табл. 56) дают обратную картину, т. е. они возрастают в направлении более слабого поля по отношению к сигналу CF_4 . Таким образом, несомненно наличие некоторого дополнительного фактора. Мейер и Гутовский [285] высказали предположение, что вследствие большей способности фтора к образованию двойных связей по сравнению с хлором, структура I из приведенных ниже является преимущественной перед структурой II.



В соответствии с этим и атом фтора будет менее экранирован, и резонанс возникнет при более слабом поле. Если этот эффект превосходит влияние различия электроотрицательностей фтора и хлора, то в итоге окажется, что в ряду CH_3F , ..., CF_4 , ..., CFCl_3 связь $\text{C}-\text{F}$ становится все менее ионной, о чем свидетельствует последовательное уменьшение измеренной величины δ .

Полезно отметить еще одну закономерность у наблюдаемых химических сдвигов для этой группы соединений. Химический сдвиг фтора в ряду CF_3H , CF_2H_2 , CF_3H , CF_4 последовательно уменьшается с сокращением длины связи CF в приведенных соединениях [285]. Если укорачивание связи является результатом возрастания ее ионного характера, то следовало бы ожидать изменения величины δ в обратном направлении по сравнению с длиной связи. Однако, если укорачивание связи, как предложил Полинг [327], происходит в большей степени вследствие увеличения ее двоесвязности, чем вследствие увеличения ионного характера, то наблюдаемую зависимость химических сдвигов от длины связи можно объяснить.

Таблица 57

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ F^{19} ВО ФТОРУГЛЕРОДАХ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ
[297, 441]
(в м. д. по отношению к CF_3COOH)

$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	$(\text{CF}_3)_4\text{C}$
6 51	—13,8
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	$(\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{F}$
7 51 47 47	—1 112
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_2-\text{CF}_3)_2$	$\text{CF}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{CF}_2$
5 47 34 107 37 3	55
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COCl}$
7 51 42	7 51 39
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$
7 51 39	7 51 32
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{J}$	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$
7 51 33	7 51 48 54 62

Фторированные органические соединения. В табл. 57 приведены некоторые типичные химические сдвиги резонанса F^{19} для ряда фторуглеродов и их производных, заимствованные из работ Мюллера, Лаутербурга и Сватоса [297] и Тирса [441]. Для

каждого структурно неэквивалентного атома фтора указан его химический сдвиг относительно CF_3COOH . В противоположность соответствующим протонным сдвигам для парафиновых углеводородов фторные сдвиги между первичным, вторичным и третичным атомами фтора относительно велики. Поэтому в спектре ЯМР легко устанавливается каждый тип атомов фтора. Более того, если в углеводородах протонный резонанс метильной группы наблюдается при более сильном поле, чем резонанс метиленовой группы, то соответствующие фторные сигналы от фторуглеродов расположены противоположным образом, т. е. резонанс от CF_3 наблюдается в области наиболее слабого поля. Эти характерные различия являются еще одним проявлением много большей электроотрицательности атома фтора по сравнению с протоном. Увеличивающееся смещение резонансного сигнала F^{19} в область слабого поля для последовательности CF , CF_2 и CF_3 наводит на мысль о том, что количество электронного заряда, которое способен привлечь к себе атом фтора от атома углерода, уменьшается с увеличением числа конкурирующих атомов фтора, присоединенных к данному атому углерода.

В табл. 57 приведены также химические сдвиги для ряда производных фторуглеродов. В каждом случае представляет интерес химический сдвиг для группы CF_2 , непосредственно связанной с заместителем. «Эффективная способность притяжения электронов» замещающей группой, измеряемая величиной δ для атомов фтора группы CF_2 , возрастает в следующем порядке: CCl_3 , $\text{CH}_2\text{J} > \text{COCl}$, $\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_2\text{Cl} > \text{CF}_3 > \text{CF}_2\text{H}$. Дополнительные измерения с перфторалкилгалоидами [441] дают следующую оценку «эффективной способности притяжения электронов»: $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} \gg \text{CF}_2\text{J} > \text{CF}_2\text{Br} > \text{CF}_2\text{Cl} > \text{CF}_3$. Обе серии выявляют направленность, противоположную той, которую можно ожидать, исходя из соображений групповой электроотрицательности. Подобная ситуация уже встречалась в ряду замещенных метана CF_4 , CClF_3 , CCl_2F_2 , CCl_3F , для которой было выдвинуто объяснение, основанное на предположении о большей способности фтора к образованию двойных связей по сравнению с хлором [285]. Для объяснения влияния заместителя на сдвиг фторного резонанса группы CF_2 для приведенных выше последовательностей Тирс [441] предположил существование эффекта «отталкивающего разэкранирования». Можно полагать, что большие размеры таких групп, как CCl_3 или J ведут к «стерическому взаимодействию», которое и компенсирует их меньшую способность к притягиванию электронов соседней группы CF_2 . В настоящее время нет еще теоретических предпо-

сылок, чтобы судить о том, влияют ли в действительности стерические эффекты на химический сдвиг*.

Мюллер, Лаутербур и Сватос [297] измерили типичные химические сдвиги для широкого класса перфторорганических соединений. Эти данные приведены в табл. 58. Третичные атомы фтора или атомы, связанные с алкильной группой, дают резонанс при наибольших полях, тогда как атомы, связанные с карбонильной группой или с азотом, дают резонанс при наименьших полях. Полный спектральный диапазон довольно широк, и сигналы резонанса у различных соединений хорошо разделены. Таким образом, измерения фторного резонанса идеально подходят для идентификации молекул и определения структуры соединений фтора.

Таблица 58

ТИПИЧНЫЕ СДВИГИ F^{19} ВО ФТОРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ [297]
(в м. д. по отношению к CF_3COOH)

Группа	№ соединения	Диапазон наблюдаемых величин δ
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	3	от 149,5 до 145,5
C_3CF	2	112,5; 107,0
$\text{C}-\text{CF}_2-\text{C}$	17	от 57,8 до 21,9
$\text{C}-\text{CF}_2-\text{N}$	10	от 51,1 до 8,6
$\text{C}-\text{NF}-\text{C}$	2	36,6; 36,0
$\text{C}-\text{CF}_2-\text{O}$	6	от 14,9 до -6,2
$\text{CF}_3^*-\text{CF}_2-\text{a}$	10	от 11,9 до 3,2
Прочие CF_3-C	10	от 0,0 до -19,7
$\text{C}=\text{CF}-\text{O}$	3	от -9,4 до -11,8
CF_3N	9	от -18,8 до -36,2
$\text{O}-\text{CF}_2-\text{N}$	1	-20,6
$\text{CF}_2=\text{N}$	1	от -25,2; до -44,6
$\text{C}-\text{CF}=\text{N}$	1	-52,7
$\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{F}$	1	-81,0
$\text{C}-\text{NF}_2$	1	-92,0

a) Звездочка обозначает измеряемую фторную группу.

Замещенные фторбензолы. Влияние замещения на фторный резонанс монофторбензола изучалось Гутовским, Мак-Коллом, Мак-Гарви и Мейером [164]. Их результаты приведены в табл. 59. Химические сдвиги δ_o , δ_m и δ_p представляют собой фторные

сдвиги в соединениях с заместителем, находящимся соответственно в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении относительно атома

Таблица 59

ФТОРНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ δ ДЛЯ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ ФТОРБЕНЗОЛА [164]
(в м. д. по отношению к фторбензолу)

Заместитель	Орто-	Мета-		Пара-	
	δ_o	δ_m	σ	δ_p	σ
NO ₂	5,6	—3,3	0,710	—10,8	0,778
CN	— 5,2	—3,0	0,608	— 9,6	0,656
COOH	— 3,5	—0,5	0,355	— 6,9	0,728
J	—19,3	—2,6	0,352	1,2	0,276
Br	— 5,5	—2,4	0,391	2,3	0,232
Cl	2,7	—2,1	0,373	2,4	0,227
F	25,9	—3,1	0,337	6,4	0,062
CH ₃	5,0	0,9	—0,069	5,5	—0,170
CH ₃ CONH	12,8	—1,0		5,7	
OH	25,0	—0,9	0,10	10,6	—0,36
CH ₃ O	22,4			11,4	—0,268
C ₂ H ₅ O	21,7	—1,3	0,15	11,5	—0,25
NH ₂	23,1	0,20	—0,61	14,6	—0,660

Заместитель	δ_p	σ	Заместитель	δ_m	σ
<i>n</i> -SO ₂ Cl	—12,6		<i>m</i> -CF ₃	—2,8	0,41
<i>n</i> -CCl ₃	— 2,6		<i>m</i> -CH(OH)CH ₃	0,00	
<i>n</i> -Фенил	2,7	0,009	<i>m</i> -O—C ₆ H ₄ —F	0,5	
<i>n</i> -O—C ₆ H ₄ —F	6,7				
<i>n</i> -NH—C ₆ H ₅	9,4				
<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	16,8	—0,720			

фтора. Началом отсчета всюду являлся незамещенный монофторбензол. Результаты ясно показывают, что замещение приводит к сдвигу, направление и величина которого характерны для данного заместителя и его положения в молекуле. Известно, что у бензольных производных замещающие группы изменяют локальное распределение электронного заряда вблизи данного углеродного атома, и это определенным образом влияет на химическое поведение, а также и на ряд других свойств молекулы. Эти эффекты были эмпирически систематизированы при

помощи хорошо известных констант Гаммета σ [181], определяемых следующим образом*:

$$\sigma = \lg K_i - \lg K_i^0,$$

где K_i и K_i^0 — константы ионизации для замещенных и незамещенных бензойных кислот. В той мере, в какой наблюдаемые фторные химические сдвиги отражают локальное электронное окружение атома фтора, можно ожидать простой зависимости между величиной δ и константами Гаммета σ .

В табл. 59 приведены также значения этих констант для *мета*- и *пара*-производных. При графическом построении зависимости δ от величины констант σ получаются отдельные прямые для *мета*- и *пара*-производных. Эти прямые соответствуют уравнениям:

$$\delta_m = -5,92 \sigma_m \quad (12-1)$$

$$\delta_p = -17,9 \sigma_p + 4,84. \quad (12-2)$$

При этом, однако, отклонение отдельных точек от прямой линии во многих случаях превышает ошибку эксперимента ($\pm 0,3$ м. д.). Различие наклонов прямых можно истолковать как проявление различия в характере электронных эффектов, вызываемых *мета*- и *пара*-замещением. Большое количество косвенных данных [115, 433] указывает на то, что влияние заместителя, находящегося в *мета*-положении, осуществляется при помощи индукционного механизма; влияние замещающей *пара*-группы — при помощи мезомерного эффекта, а в *орто*-положении — через комбинацию индукционного, мезомерного и стерического эффектов. Наблюдаемые величины δ для *мета*- и *пара*-замещенных соединений в общем соответствуют указанным эффектам. Так, для *пара*-соединений, у которых влияние заместителя осуществляется через более сильнодействующий механизм — мезомерию — фторные сдвиги наблюдаются в более широком диапазоне, чем для *мета*-соединений, где влияние осуществляется через индукционный механизм. Такие группы, как NO₂, CN или SO₂H, способные включаться в цепь сопряжения ароматического кольца и сильно притягивать электроны в *пара*-положении, сдвигают фторный резонанс в область более слабого поля. Группы, имеющие неподеленные электроны и способные их отда-

* Символ σ соответствует здесь принятым в литературе обозначениям; его не следует путать с обозначением константы ядерного магнитного экранирования, которое применяется в данной книге.

вать, вызывают сдвиг резонанса фтора в область более сильного поля. Можно наблюдать аналогичные, но менее ясно выраженные сдвиги резонанса для *пара*-протонов у монозамещенных бензолов, содержащих указанные группы (раздел 11-5).

Представляют интерес величины δ , наблюдаемые при замещении галоидами. Для этих соединений величина δ_o в общем перекрывает гораздо более широкий диапазон химических сдвигов, чем соответствующие величины δ_m или δ_n (табл. 59). Кроме того, величины δ_o становятся более отрицательными (т. е. резонанс сдвигается в область более слабого поля) при последовательном переходе от фтора к хлору, бром и йоду; при этом величины δ_o для F и J соответственно равны 25,9 и —19,3 м. д. Эта тенденция изменения величин δ_o противоположна той, которая следует из соображений электроотрицательности. Индукционный эффект зависит от родства к электрону галоида и убывает в порядке $F > Cl > Br > J$. В то же время мезомерный эффект зависит от энергии ионизации, и поэтому следовало бы ожидать следующей последовательности уменьшения его величины: $J > Br > Cl > F$. Можно думать, что мезомерный эффект в основном и определяет величину δ_n . В величины δ_o он также должен давать вклад, но и индукционный эффект для δ_o должен проявляться сильнее. Поэтому широкий диапазон изменения δ_o , по-видимому, указывает на существование дополнительного эффекта, действующего в *орто*-положении и отсутствующего в *мета*- и *пара*-положениях. Природа этого дополнительного взаимодействия не находит удовлетворительного объяснения. Следует вспомнить, что фторные химические сдвиги в $CFCl_3$ по сравнению с CF_4 (табл. 56) и в группе CF_2 , связанной с такими группами, как CH_2J или CCl_3 (табл. 57), аномальны в том отношении, что имеют направление, обратное тому, которое следовало бы ожидать при рассмотрении различий электроотрицательности замещающих галоидов. Хотя такое сравнение и может о чем-то говорить, однако пока нельзя решить, следует ли в этих случаях проводить определенную параллель с *орто*-замещенными фторбензолами или же сослаться на стерический эффект без дальнейших исследований.

Для выяснения вопроса о том, в какой степени эффект замещения у фторбензолов аддитивен, Гутовский, Мак-Колл, Мак-Гарви и Мейер [164] измерили фторные химические сдвиги у ряда полизамещенных фторбензолов. Разница между измеренными величинами и вычисленными из данных для монозамещенных соединений в предположении аддитивности в большинстве случаев несколько превосходит ошибку эксперимента ($\pm 0,3$ м. д.), но все же достаточно мала, чтобы подтвердить приближенную применимость принципа аддитивности.

Мейер и Гутовский [285] предложили пользоваться величинами фторных сдвигов δ для замещенных бензолов для предсказания констант Гаммета σ . В этой связи предложенная Тафтом [434] видоизмененная интерпретация измеренных значений δ и их связи с константой σ дает более хорошее количественное соотношение между этими двумя параметрами, чем то, которое следует из уравнений (12-1) и (12-2). Это толкование основано на разделении константы σ на независимые «индукционную» и «мезомерную» части в соответствии с уравнением [433].

$$\sigma \equiv \sigma_{\text{инд}} + \sigma_{\text{мез}} \quad (12-3)$$

Индукционную часть можно рассматривать как результат электронного возмущения со стороны замещающей группы, передаваемого непосредственно или посредством сигма-связей бензольной системы. Мезомерная часть $\sigma_{\text{мез}}$ может рассматриваться как результат «мезомерного» взаимодействия, передаваемого посредством π -электронов бензола. В табл. 60 приведены значения $\sigma_{\text{инд}}$ и $\sigma_{\text{мез}}$ для ряда заместителей, собранные Тафтом [434].

Таблица 60

«ИНДУКТИВНЫЕ» ($\sigma_{\text{инд}}$) И «МЕЗОМЕРНЫЕ» ($\sigma_{\text{мез}}$, $\sigma_{\text{мез}}^-$) ПАРАМЕТРЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ [434]

Заместитель	$\sigma_{\text{инд}}$	$\sigma_{\text{мез}}$	Заместитель	$\sigma_{\text{инд}}$	$\sigma_{\text{мез}}$	$\sigma_{\text{мез}}^-$
NH ₂	0,10	—0,76	H	0,00	0,00	0,00
OH	0,25	—0,61	N(CH ₃) ₃ ⁺	0,86	0,00	
OCH ₃	0,23	—0,50	CH ₂ Cl	0,17	0,01	
F	0,50	—0,44	CN	0,59	0,07	0,41
OC ₆ H ₅	0,38	—0,41	(CH ₃) ₃ Si	—0,12	0,11	
Cl	0,47	—0,24	CF ₃	0,41	0,14	
Br	0,45	—0,22	CH ₃ SO ₂	0,59	0,14	
CH ₃	—0,05	—0,13	NO ₂	0,63	0,15	0,64
J	0,38	—0,10	C ₂ H ₅ CO ₂ C	0,32	0,20	0,36
C ₆ H ₅	0,10	—0,09	CH ₃ CO	0,27	0,25	0,60

Значения $\sigma_{\text{инд}}$ были получены из данных о реакционной способности ряда алифатических соединений [433, 387], в которых «мезомерный» вклад отсутствует. Величины $\sigma_{\text{мез}}$ были определены как разность констант Гаммета для *пара*-соединений и $\sigma_{\text{инд}}$. Добавочные константы $\sigma_{\text{мез}}^-$, указанные в таблице,

относятся к производным анилина и фенола [433]. График зависимости измеренных величин δ_m (табл. 59) от величины $\Sigma \sigma_{\text{инд}}$ (суммирование позволяет учесть также и полизамещенные бензолы* в предположении аддитивности действия заместителей) представляет собой прямую, отвечающую уравнению [434]

$$\delta_m = -5,83 \Sigma \sigma_{\text{инд}} + 0,20. \quad (12-4)$$

Вероятное отклонение отдельных точек от этой прямой составляет (для значений δ) 0,3 м. д., что совпадает с оценкой экспериментальных погрешностей.

Значения δ_n , отложенные аналогичным образом в зависимости от $\sigma_{\text{инд}}$, разбросаны далеко от «мета-прямой». Однако в этом разбросе есть систематичность. Точки, лежащие ниже прямой, относятся к тем замещающим группам, которые притягивают электроны путем мезомерного взаимодействия. Точки, лежащие выше прямой, относятся к группам, которые отдают электроны через мезомерное взаимодействие. Вертикальное отклонение точек от мета-линии, т. е. величина $\delta_n - (-5,83 \Sigma \sigma_{\text{инд}} + 0,20)$, равная по существу $\delta_n - \delta_m$, рассматривается как величина мезомерного вклада $\sigma_{\text{мез}}$. Как видно из рис. 125, построение зависимости этой разности значений $\sigma_{\text{мез}}$, приведенных в табл. 60, дает исправленное [по сравнению с уравнением (12-2)] линейное соотношение

$$\delta_n = -5,83 \Sigma \sigma_{\text{инд}} - 18,80 \sigma_{\text{мез}} + 0,80. \quad (12-5)$$

Вероятная ошибка отдельных точек составляет 0,7 м. д. для интервала 20 м. д. Для замещающих групп NO_2 , CN и CH_3CO значения $\sigma_{\text{мез}}$ взяты как верхний предел, а $\sigma_{\text{мез}}^-$ — нижний. Из рис. 125 видно, что предложенное уравнение (12-5) приводит к промежуточным значениям.

Исследование фторного химического сдвига для изучения эффекта замещения в ароматических соединениях весьма перспективно**. В принципе аналогичные сведения могли бы быть получены и при изучении протонного резонанса. Однако по причине того, что протонные сдвиги гораздо меньше, а спектры значительно сложнее вследствие спиновых связей соседних протонов, для оценки отдельных химических сдвигов требуются

* Для полизамещенных бензола были использованы значения δ , приведенные в работе [164].

** Связь между химическими сдвигами для фтора и величинами σ для ряда фторпроизводных ароматических соединений была исследована В. Ф. Быстровым, Э. З. Утянской и Л. М. Ягупольским [502]. — Прим. ред.

высокое разрешение и полный анализ спектров. Кроме того, на протонные сдвиги относительно сильнее влияют растворитель и степень разбавления, чем на значительно большие фторные сдвиги. Возможно также, что поскольку фтор имеет не участвующие в химических связях p -электроны, способные взаимодействовать с π -электронами бензольной системы, фтор может отличным от водорода образом участвовать в «мезомерном»

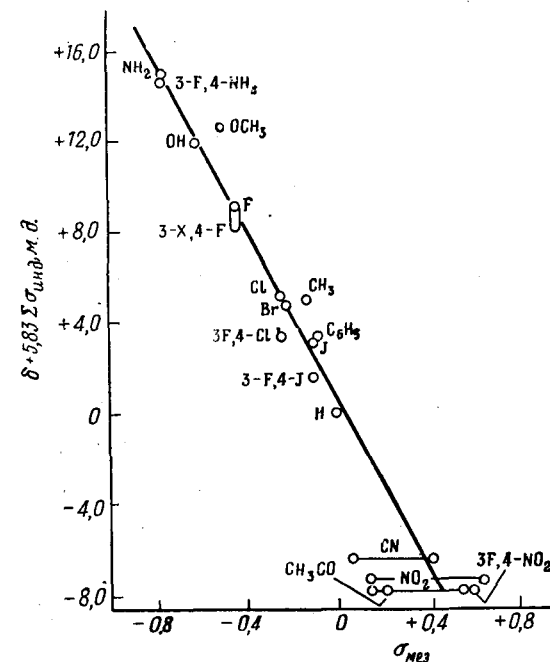


Рис. 125. Зависимость величины $\delta_n + 5,83 \Sigma \sigma_{\text{инд}}$ от «мезомерного» параметра $\sigma_{\text{мез}}$ для замещенных фторбензолов (Тафт [434]).

взаимодействию с заместителями. Однако можно полагать, что индуктивный эффект вызывает пропорциональные сдвиги сигналов фторного и протонного резонанса. Измерения протонных химических сдвигов в замещенных бензолах (раздел 11-5) еще не достаточно точны и исчерпывающи, чтобы можно было провести такое же количественное сопоставление с величиной σ , какое было сделано по данным о резонансе на ядрах F^{19} в замещенных бензолах.

б. Константы спин-спинового взаимодействия фтора. Ранее уже упоминалось об относительно более сильном взаимодействии спина ядра фтора со спинами других магнитных ядер по сравнению с взаимодействием протона. Так, например, расщепление дублета фторного резонанса у PF_3 (обязанное взаимодействию с ядром фосфора, имеющего спин $1/2$) составляет 1400 гц по сравнению со 183 гц для протонного дублета PH_3 [166]. Благодаря столь сильному спиновому взаимодействию в резонансном спектре фтора часто можно обнаружить мультиплетное расщепление, вызываемое магнитным ядром той же молекулы, отделенным от данного атома четырьмя или пятью связями. В противоположность этому, спиновое взаимодействие протонов, разделенных более чем тремя связями, обычно не обнаруживается в эксперименте.

Природа косвенных спин-спиновых взаимодействий фтора была довольно подробно изучена Гутовским, Мак-Коллом и

Таблица 61

КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ
ФТОРА В СОЕДИНЕНИЯХ ФОСФОРА [166]

Соединение	J_{FF} , гц		Фторные химические сдвиги, м. д. а)
	резонанс на ядрах F^{19}	резонанс на ядрах P^{31}	
PF_3	1400	1410	—43,4
CH_3OPF_2	1280	1275	—25,0
POCl_2F	1175	1168	—69,0
POClF_2	1120	1137	—30,4
POF_3	1055		15,8
$\text{F}_2\text{PO}(\text{OH})$	978	984	9,0
$\text{FPO}(\text{OH})_2$	954		— 2,5
PF_5	930		— 5,0
$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ (водный раствор)	781		26,8
HPF_6	713	707	— 5,5

а) Измерено по отношению к CF_3COOH в поле 6365 гц .

Слихтером [166, 165]. Их результаты дают экспериментальную основу для ряда теоретических выводов, обсуждавшихся в гл. 8. В табл. 61 приведены результаты некоторых измерений констант спин-спинового взаимодействия фтора и фосфора. Во всех перечисленных соединениях атомы фтора непосредственно свя-

заны с фосфором. Значения J_{PF} для этих соединений различаются не более чем в два раза. В табл. 61 приведены также значения J_{PF} , измеренные по расщеплению резонансных сигналов от P^{31} ; эти значения с точностью до погрешностей измерений согласуются с величинами, полученными при исследовании резонанса на ядрах F^{19} .

В последней колонке табл. 61 приведены химические сдвиги фтора для соответствующих соединений. Между величинами J_{PF} и соответствующими химическими сдвигами фтора не обнаруживается прямой корреляции, охватывающей все случаи. Однако иногда, как, например, для весьма родственных молекул POCl_2F , POClF_2 и POF_3 , существует простая линейная зависимость между этими параметрами. Наибольшая величина J_{PF} соответствует соединению POCl_2F , для которого фторный резонанс наблюдается при наименьшем поле. Аналогичная связь наблюдается в последовательности CH_3F , CH_2F_2 и CHF_3 , для которой величины J_{HF} составляют соответственно 44, 53 и 81 гц [285], а химические сдвиги F^{19} (табл. 55) равны 210,0; 80,9 и 18,2 м. д.

В то время как константы спин-спинового взаимодействия двух непосредственно связанных атомов относительно велики (табл. 61) для таких молекул, как BrF_5 или JF_5 , где магнитные ядра отделены одно от другого двумя связями, константы взаимодействия J оказываются значительно меньше [166]. В каждой из этих молекул имеется две группы неэквивалентных ядер фтора (табл. 55), причем константа связи имеет величину 76 гц у BrF_5 и 84 гц у JF_5 .

Некоторые характерные величины констант спин-спинового взаимодействия ядер фтора с другими магнитными ядрами в различных химических соединениях приведены в табл. 29 (стр. 243). В частности, представляет интерес спин-спиновое взаимодействие ядер фтора с протонами. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается для молекулы HF , где оба ядра связаны непосредственно. По данным Соломона и Бломбергера [430], значение константы связи J_{HF} для безводного HF оказывается равным 615 гц . В замещенных метанах CH_xF_y , где взаимодействующие ядра отделены одно от другого двумя связями, значения J_{HF} составляют 40—80 гц . У фтористого этила [169] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ связь фтора с протонами метилена составляет 60 гц , а связь с протонами метила 20 гц . Таким образом, добавочная связь $\text{C}—\text{C}$ ведет к уменьшению связи с протоном приблизительно втрое.

Несколько необычная последовательность изменения констант спин-спинового взаимодействия была обнаружена [392] у молекулы $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_3$. На рис. 126 приведены сигналы

фторного резонанса групп $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_3$ и $-\text{N}(\text{CF}_3)_2$, химические сдвиги которых относительно трифторуксусной кислоты составляют соответственно 19,9; 8,5 и $-23,1$ м. д. Сигнал группы $-\text{CF}_2-$ (рис. 126, а) представляет собой септет ($J \approx 16$ гц), обусловленный связями с шестью атомами фтора группы $-\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Сигнал группы $-\text{CF}_3$ (рис. 126, б) тоже представляет собой септет ($J \approx 6$ гц), который также должен возникать вследствие взаимодействия с атомами фтора группы $-\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Последние отделены от атомов F группы CF_3 пятью связями,

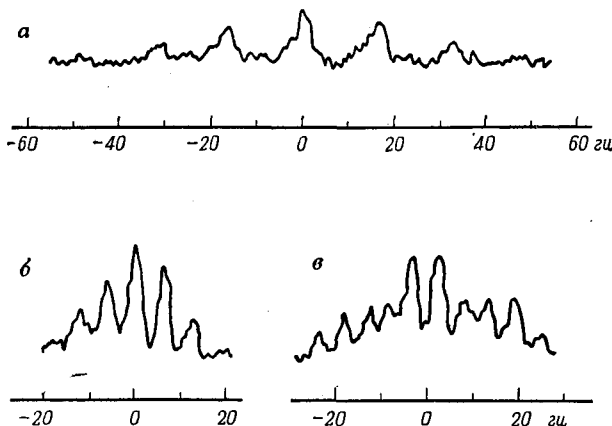


Рис. 126. Резонансный спектр фтора для $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_3$ (Сайка и Гутовский [392]).

а — сигнал группы CF_2 ; б — сигнал группы CF_3 ; в — сигнал группы $\text{N}(\text{CF}_3)_2$.

тогда как атомы фтора примыкающей к ней группы $-\text{CF}_2-$, отделенные только тремя связями, не вызывают заметного расщепления ($J \approx 1$ гц). До некоторой степени аналогичный случай обнаружен [297] у молекулы $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$, в которой наиболее сильно взаимодействуют ($J \approx 10,9$ гц) ядра фтора группы CF_3 и группы CF_2 . Третичный протон, хотя и менее удаленный, вызывает меньшее расщепление ($J \approx 7,4$ гц) резонансного сигнала группы CF_3 .

Фторированные циклические соединения. В замещенных ди- и тетрафторциклобутанах, изученных Шулеры [419] и Филлипсом [331], константы спин-спинового взаимодействия фтора, так же как и химические сдвиги его сигналов, отражают некоторые характерные черты циклических молекул. На рис. 127 приведено схематическое изображение структуры замещенных дифторциклобутана и тетрафторциклобутана. Поскольку циклобу-

тан имеет плоское кольцо*, при симметричном замещении у каждого атома углерода плоскость симметрии сохраняется. В этих условиях два атома фтора (обозначенные F и F' на рисунке), связанные с данным атомом углерода, эквивалентны в магнитном отношении. Поэтому фторный резонанс октафторциклобутана и 1,1,2,2-тетрафторциклобутана** состоит из одного сигнала [331]. Другим примером является 1,1-диметил-2,2,3,3-тетрафторциклобутан, фторный резонанс которого приведен на рис. 128, а. Сигнал при $-2,87$ м. д. представляет собой триплет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием с соседней

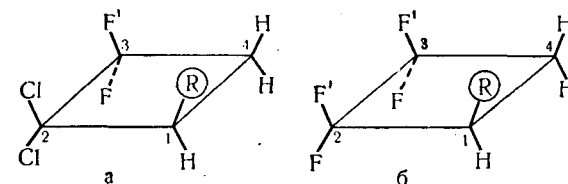


Рис. 127. Схема строения молекул замещенного дифторциклобутана (а) и замещенного тетрафторциклобутана (б). Нумерация углеродных атомов ведется от заместителя R.

группой CH_2 . Этот сигнал можно приписать двум эквивалентным атомам фтора, связанным с углеродным атомом 3, а сигнал при 9,77 м. д. — двум атомам фтора, связанным с углеродом 2. Удивительно отсутствие заметного спин-спинового взаимодействия между двумя группами атомов фтора, связанных со смежными атомами углерода. Можно было бы ожидать, что подобное взаимодействие окажется сильнее, чем взаимодействие между соседними группами CF_2 и CH_2 .

Несимметричное замещение в циклобутановом кольце, как, например, наличие одной замещающей группы R у атома углерода 1 (рис. 127), нарушает плоскостную симметрию, вследствие чего атомы F и F', связанные с данным атомом углерода, становятся неэквивалентными. Наблюдаемый при этом фторный резонансный спектр замещенного дифторциклобутана [419]

* Ряд данных, полученных при помощи оптической спектроскопии и электронографического анализа, указывает на некоторую вогнутость кольца вследствие отталкивания атомов фтора (240, 131). Однако фторный резонанс октафторциклобутана состоит из одной резкой линии, что указывает либо на незначительность отклонения кольца от плоскостного расположения, либо на наличие в кольце инверсионного обращения, происходящего достаточно быстро и позволяющего усреднять окружение атомов фтора.

** Во фторном спектре этого соединения мультиплеты спин-спинового взаимодействия с протонами, соединенными с примыкающими атомами углерода, не наблюдались.

(рис. 127, а) состоит из четырех сигналов, как показано на рис. 128, б. Это типичный АВ-спектр (раздел 6-5), возникающий при наличии двух неэквивалентных ядер. Два сигнала со стороны сильного поля имеют триплетное расщепление, вызванное, по-видимому, соседней группой CH_2 . Этот факт означает, что взаимодействие протонов метиленовой группы с одним из двух атомов фтора гораздо сильнее, чем с другим (этот спектр,

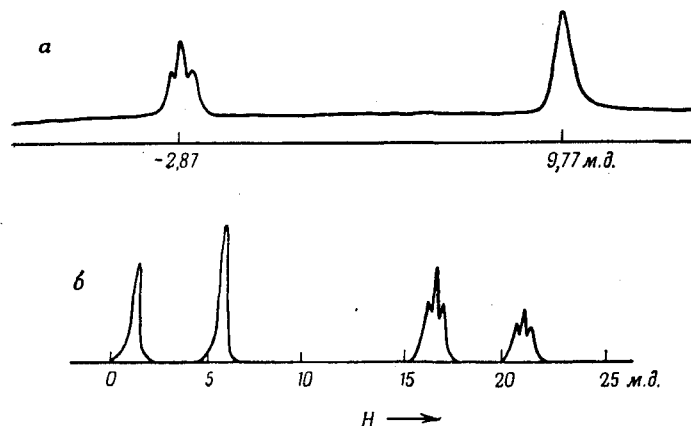
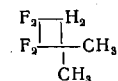


Рис. 128.

а — спектр фторного резонанса для 1,1-диметил-2,2,3,3-тетрафторциклобутана



при 30 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно 1,1,2,2-тетрафторциклобутана (Филлипс [331]);
б — спектр фторного резонанса для несимметрично замещенного дифторциклобутана



при 40 Мгц. $\text{R} = \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Шулер [419]).

конечно, не дает возможности приписать те или иные сигналы атомам F или F'). Спектр фторного резонанса 1-фенил-2,2,3,3-тетрафторциклобутана, изображенный на рис. 129, содержит восемь линий, т. е. максимальное число линий, которое можно ожидать для соединения, имеющего две группы CF_2 , причем оба атома фтора в каждой из групп структурно неэквивалентны. Анализ спектров ЯМР некоторых несимметрично замещенных 2,2- и 3,3-дифторциклобутанов позволил установить [331], что в общем случае химический сдвиг между сигналами атомов

фтора, связанных с углеродом 2, больше, чем сдвиг между сигналами атомов фтора, связанных с углеродом 3. Исходя из этого, сигналы тетрафтористого соединения можно подразделить на относящиеся к F_2 и к F_3 , как показано на рис. 129. Обозначим через δ_2 и J_2 , соответственно, химический сдвиг и константу спин-спинового взаимодействия неэквивалентных атомов фтора, связанных с атомом углерода 2, а δ_3 и J_3 — соответствующие величины для атомов фтора, связанных с углеродом 3. Анализ спектра дает

$$\delta_2 = 23,5 \text{ м. д.} \quad J_2 = 206 \text{ гц}$$

$$\delta_3 = 10,0 \text{ м. д.} \quad J_3 = 206 \text{ гц.}$$

Расстояние между средним положением сигналов от фторов в положении 2 и средним положением сигналов от фторов в

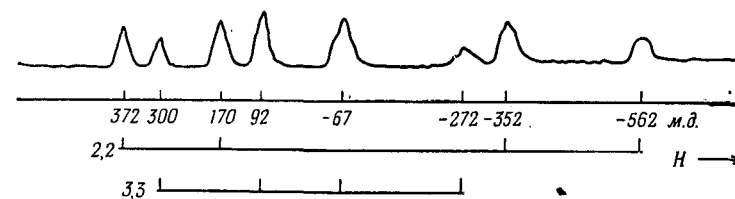
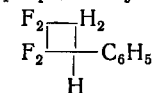


Рис. 129. Спектр фторного резонанса для 1-фенил-2,2,3,3-тетрафторциклобутана



при 30 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно 1,1,2,2-тетрафторциклобутана (Филлипс [331]).

положении 3 составляет 3,4 м. д. Таким образом, между сигналами от атомов фтора, присоединенных к смежным углеродным атомам, имеется химический сдвиг и в то же время между ними не обнаруживается никакого спин-спинового взаимодействия. В соответствии с этим и спектр представляет собой наложение двух спектров типа АВ, а не спектр типа АВСД.

Резонансный спектр фтора для 1-метил-2,2-дифторциклопропана дает еще один интересный пример угловой зависимости ядерного спин-спинового взаимодействия, наблюдаемой в некоторых циклических системах с фиксированным расположением ядер. Изображенный на рис. 130 спектр содержит обычные четыре линии, характерные для двух неэквивалентных ядер фтора. Значения δ и J составляют соответственно 16,8 м. д. и 157 гц. Сигналы одного из атомов фтора (при 28,2 и 33,3 м. д.)

расщеплены в дублеты, по-видимому, под влиянием протона, связанного с атомом углерода 1.

Сигналы при 10,5 и 15,8 м. д., относящиеся к другому атому фтора, представляют собой, по-видимому, неразрешенные триплеты, обусловленные спин-спиновым взаимодействием ядра

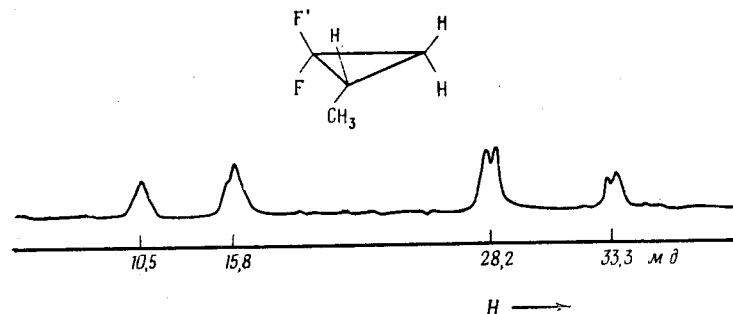
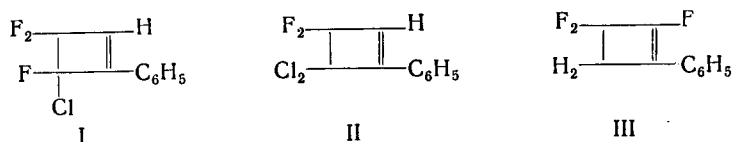


Рис. 130. Спектр фторного резонанса для 1-метил-2,2-дифторциклопропана при 30 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно 1,1,2,2-тетрафторциклобутана (Филлипс [331]).

фтора с двумя протонами в положении 3. Такое anomальное поведение несколько напоминает картину, наблюдаемую у некоторых дифторциклобутанов (рис. 128, б), когда спин одного из атомов фтора, присоединенных к одному и тому же атому углерода, взаимодействует со спинами соседней группы CH_2 сильнее, чем спин другого. Заслуживает внимания также то, что для двух ядер фтора у фторированного метилциклопропана величина J , равная 157 гц, значительно меньше, чем средняя величина в 211 гц, найденная для ряда фторциклобутанов [331].

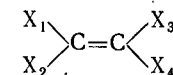
Еще одна явная аномалия констант спин-спинового взаимодействия фтора обнаружена для фторированных циклобутенов [412], типичными представителями которых являются следующие соединения:



Протонный сигнал винильного водорода в соединении I представляет собой дублет ($J = 8$ гц), тогда как этот же сигнал для соединения II расщеплен не более, чем на 1—2 гц. Сигнал протонного резонанса метиленового водорода в соединении III расщеплен только в дублет ($J = 12$ гц). Единственное правдо-

подобное объяснение такого результата состоит в том, что спин-спиновое взаимодействие протона и ядра фтора, расположенных по диагонали кольца (и разделенных четырьмя связями), существенно сильнее, чем спин-спиновое взаимодействие тех же ядер, присоединенных к смежным углеродным атомам и разделенных тремя связями.

Фторированные олефины. Константы спин-спинового взаимодействия ядер фтора фторированных олефинов сходны с константами взаимодействия протонов (раздел 11-3) в том отношении, что константа *транс*-взаимодействия значительно больше константы *цис*-взаимодействия. В табл. 62 приведены константы спин-спиновых взаимодействий ядер ряда галоидозамещенных этилена [275] типа



Простая теория уже в первом приближении объясняет наблюдаемые мультиплеты в спектрах этих соединений, за исключением $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CFCl}$, а также перфторметильных соединений. Примером [418] может служить фторный спектр молекулы $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, приведенный на рис. 131. На рисунке указана

Таблица 62

КОНСТАНТЫ ЯДЕРНОГО СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ [275]
ДЛЯ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ $\text{X}_1\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_3\text{X}_4$ (в герцах)

X_1	X_2	X_3	X_4	J_{12}	J_{13} , цис	J_{23} , транс	J_{14} , транс	J_{24} , цис	J_{34}
H	F	Cl	Cl	81					
H	H	F	F	4	1	34	34	1	37
H	H	F	Cl	3	8	40			
F	F	H	Cl	41	3	13			
F	F	F	Cl	78	58	115			
F	F	F	Br	75	57	124			
F	F	F	CN	27	35	118			
F	F	F	H	87	33	119	12	3	72
F	F	F	CF_3	57	39	116	8	22	13
F	F	Cl	CF_3	а)			12	21	
Cl	F	Cl	CF_3					20	

а) Резонанс F^{19} группы $=\text{CF}_2$ дает сложный спектр, исследование которого не производилось.

а) Ошибки в определении величины J не более 0,4 гц.

Первые восемь соединений, приведенных в табл. 63, дают простые спектры ЯМР, в которых мультиплетное расщепление объясняется простой теорией в первом приближении (раздел 5-2). Остальные соединения имеют более сложные спектры, относящиеся к типу АВХ (раздел 6-6). Интересный пример первого случая представляет собой спектр 1,3,5-трифтор-2,6-дихлорбензола [161], содержащего три группы неэквивалентных ядер (рис. 132). Протонный спектр содержит триплет, обусловлен-

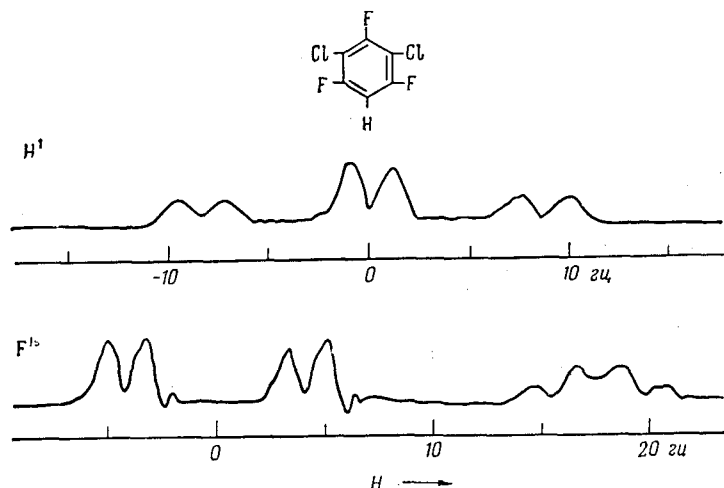


Рис. 132. Спектры протонного и фторного резонанса для 1,3,5-трифтор-2,6-дихлорбензола (Гутовский, Холм, Сайка и Вильямс [161]).

ный двумя эквивалентными ядрами фтора в положениях 3 и 5, с константой взаимодействия $J_{\text{HF, орто}}$. При этом каждая компонента триплета расщеплена в дублет третьим атомом фтора, находящимся в *пара*-положении по отношению к протону. Расщепление определяется константой взаимодействия $J_{\text{HF, пара}}$. Спектр двух эквивалентных атомов фтора представляет собой дублет, обусловленный примыкающим протоном (константа взаимодействия $J_{\text{HF, орто}}$). Каждая компонента дублета также расщеплена на две третьим атомом фтора (константа взаимодействия $J_{\text{FF, мета}}$). Наконец, сигнал этого атома представляет собой квартет, возникающий вследствие почти одинакового взаимодействия с *пара*-протоном и атомами фтора в положениях 3 и 5.

в. Некоторые применения данных о резонансных спектрах фтора. Фторгалоидные соединения. Изученный Мьюттертисом и Филлипсом [291] резонансный спектр фтора молекулы ClF_3

при -60° (раздел 2-5) свидетельствует о том, что в ней два атома фтора в магнитном отношении не эквивалентны третьему атому фтора, чем подтверждается наличие структуры с симметрией C_{2v} . Однако при повышении температуры спектр претерпевает заметные изменения, выражающиеся в том, что сигналы уменьшаются и заметно сближаются. На рис. 133 изображены типичные спектры, полученные [291] для четырех температур выше -60° при частоте 30 Мгц (ср. со спектром на

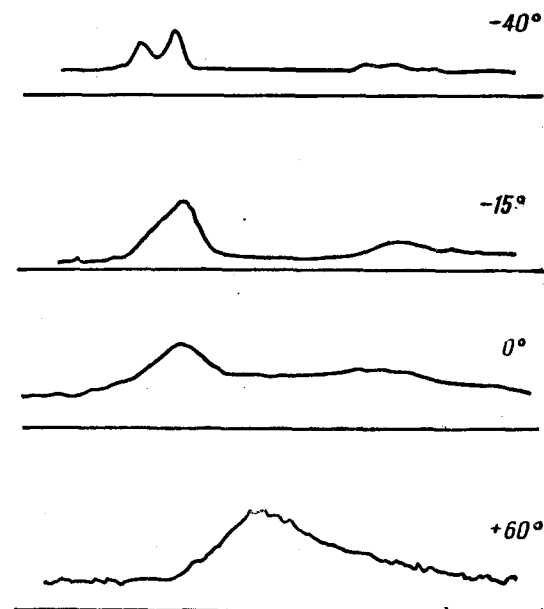


Рис. 133. Зависимость от температуры спектра резонанса для ClF_3 при 30 Мгц (Мьюттертис и Филлипс [291]).

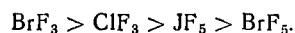
рис. 40, б, стр. 125). Эти спектры типичны для систем, в которых происходит обмен ядер, занимающих неэквивалентные положения (раздел 10-2), причем при повышении температуры обмен становится достаточно быстрым, чтобы обеспечить слияние резонансных сигналов. При -15° начинается слияние мультиплетов, имевших расщепление в 403 гц; при этой температуре время жизни τ атома фтора в одном из положений равновесия, согласно уравнению $(10-30)$, составляет $5,6 \cdot 10^{-4}$ сек. При 60° сливаются два сигнала, которые при низких температурах находятся на расстоянии в 3291 гц. Следовательно, при этой температуре τ равно $6,6 \cdot 10^{-5}$ сек. При помощи этих зна-

чений времени τ и соотношения $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E/RT)$ можно найти приближенное значение энергии активации для обмена атомов фтора в соединении ClF_3 . Эта величина составляет 4,8 ккал/моль [291].

Можно ожидать, что молекула BrF_3 имеет такое же строение, как и молекула ClF_3 . Спектр BrF_3 при комнатной температуре состоит из одного острого пика, который заметно не расширяется при охлаждении до температуры плавления ($8,8^\circ$). Это указывает на то, что в этой области температур происходит быстрый обмен атомов фтора, причем энергия активации имеет значительно меньшее значение, чем в случае ClF_3 .

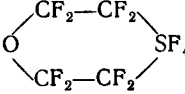
Резонансный спектр фтора молекулы JF_5 состоит из двух сигналов с относительными интенсивностями 1 и 4 и числом компонент мультиплета 5 и 2 соответственно. Как упоминалось ранее (раздел 12-6а), этот спектр подтверждает [159], что молекула JF_5 имеет форму тетрагональной пирамиды, причем вершинный атом фтора неэквивалентен четырем атомам фтора, образующим основание. При нагревании образца возникает обмен атомов фтора (возможно, посредством образования димеров [398]), о чем свидетельствует слияние сигналов спектра. Энергия активации обмена была оценена в 13 ккал/моль [291].

Фторный спектр молекулы BrF_5 аналогичен спектру JF_5 . Однако нагревание до 180° не приводит к заметному обмену атомов фтора в этом соединении, из чего можно заключить, что соответствующая энергия активации значительно больше, чем у JF_5 . Таким образом, наблюдаемые относительные скорости обмена атомов фтора у фторгалогидных соединений можно расположить в следующий ряд:



Перфторалкильные производные шестифтористой серы. Молекула шестифтористой серы имеет симметричное строение, причем шесть атомов фтора занимают углы правильного октаэдра. Поэтому все шесть атомов фтора в магнитном отношении эквивалентны и резонансный спектр фтора состоит из одного острого сигнала (табл. 55, стр. 386). Замещение одного из атомов фтора разрушает октаэдрическую симметрию, причем оставшиеся атомы фтора уже не эквивалентны. Это можно продемонстрировать на спектрах фторного резонанса соединений типа R_FSF_5 (R_F представляет собой перфторэтил-, пропил или -бутил), изучавшихся Мюллером, Лаутербуром и Сватосом [296]. Положения и принадлежность сигналов в спектрах указаны в табл. 64. Группа SF_5 дает два сложных мультиплета с отношением интенсивностей 4:1. Это указывает на то, что пять

Таблица 64
ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ФТОРА ДЛЯ ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ШЕСТИФТОРИСТОЙ СЕРЫ [296]
(в м. д. относительно CF_3COOH)

Соединение	$-\text{SF}_5$	$>\text{SF}_4$	$-\text{CF}_3$	$\text{C}-\text{CF}_2-\text{S}$	$\text{C}-\text{CF}_2-\text{C}$	$\text{O}-\text{CF}_2-\text{C}$
$\text{C}_2\text{F}_5\text{SF}_5$	$-137,5^a)$ $-118,7$					
$\text{C}_3\text{F}_7\text{SF}_5$	$6)$		5,3	15,5		
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SF}_5$	$6)$		5,0	18,8	50,7	
			5,2	18,0	46,5	
					49,5	
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{SF}_4$	—	-104	4,5	21,2		
$(\text{C}_2\text{F}_7)_2\text{SF}_4$		$-106,1$	5,0	16,5	50,0	
		$-123,0^b)$ $-94,8$		22,2		2,4

а) Получено путем полного анализа спектра.
б) Сдвиг по существу тот же, что и для $\text{C}_2\text{F}_5\text{SF}_5$, но полный анализ не проводился.
в) Значение взято для средней точки между двумя триплетными резонансными сигналами.

атомов фтора расположены в вершинах тетрагональной пирамиды, как показано на рис. 134, а. Таким образом, эта струк-

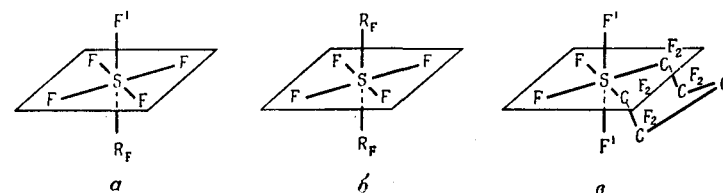


Рис. 134. Перфторалкильные производные шестифтористой серы (Мюллер, Лаутербур и Сватос [296]).

тура напоминает структуру JF_5 , однако в то время как фторный резонанс JF_5 состоит из двух далеко отстоящих один от другого мультиплетов, спектр группы SF_5 представляет собой спектр типа AB_4 , а не AX_4 (раздел 6-5). Поэтому вершинный атом фтора вместо простого квинтуплета обуславливает девять различных сигналов. Анализ спектра [296] дает для химического

сдвига и константы спин-спинового взаимодействия между вершинными атомами фтора и атомами, лежащими в основаниях, значения, равные соответственно 18,8 м. д. и 145 гц. При этом сигнал от вершинного атома находится в области более слабого поля.

Двузамещенные шестифтористой серы, как, например, $(C_2F_5)_2SF_4$ или $(C_3F_7)_2SF_4$, дают один резонансный сигнал от атома фтора, входящего в группу SF_4 . Следовательно, четыре атома фтора этой группы эквивалентны и расположены в одной плоскости, как показано на рис. 134, б. Угол CSC, образуемый двумя замещающими группами, составляет 180° . Однако, если двойное замещение включает циклическую структуру, как в молекуле типа $OCF_2CF_2SF_4CF_2CF_2$, то четыре атома фтора, не-

посредственно связанные с серой, перестают быть эквивалентными. В этом случае спектр фтора группы SF_4 состоит из двух сигналов одинаковой интенсивности, каждый из которых представляет собой триплет ($J = 93$ гц). Следовательно, в молекуле имеется две группы неэквивалентных атомов, по два атома в каждой группе. Вполне вероятно [296], что в этой молекуле угол CSC близок к 90° , причем два атома фтора, лежащие в центральной плоскости (рис. 134, в), эквивалентны между собой, но не эквивалентны двум вершинным атомам F' .

Тетрафторид серы. Резонансный спектр фтора молекулы SF_4 , измеренный Коттоном, Джорджем и Уо [105а] при -100° , состоит из двух триплетов одинаковой интенсивности, отстоящих на 48 м. д. Отсюда следует, что молекула содержит две пары структурно неэквивалентных атомов фтора (константа спин-спинового взаимодействия между атомами фтора этих двух типов составляет 78 гц). Следовательно, эта молекула не может обладать симметрией типов D_{2d} , D_{2h} , C_{4h} и T_d , поскольку каждому из них соответствует спектр ЯМР, состоящий из одного сигнала. На этом основании в работе [105а] был сделан вывод, что для молекулы SF_4 наиболее вероятна неплоская структура симметрии C_{2v} , что соответствует также выводу, сделанному на основании инфракрасных спектров [121в]. Эту структуру можно рассматривать, как полученную из трехгранной двойной пирамиды, в которой одна группа эквивалентных атомов фтора занимает вершины, другая — два экваториальных угла, причем третий экваториальный угол занят только неподеленной парой электронов. Наличие этой неподеленной пары способствует образованию молекулярных соединений типа $SF_4 \cdot BF_3$, а также облегчает обмен атомов фтора в самой молекуле SF_4 . При повышении температуры до -94° триплетная структура сигналов F^{19} усредняется, а вблизи -20° происходит окончательное слияние двух сигналов (раздел 10-2). Найденная из

этих данных энергия активации процесса обмена атомов фтора составляет около 4 ккал/моль. Аналогичные результаты были получены Филлипсом и Мьюттертисом [333а] при исследовании спектров ЯМР SF_4 и SeF_4 .

Пятифтористая сурьма. Жидкая пятифтористая сурьма при комнатной температуре представляет собой чрезвычайно вязкую

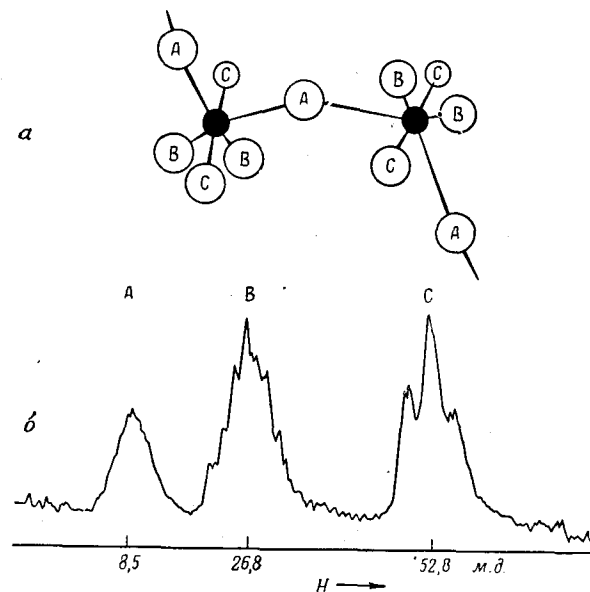


Рис. 135.

а — структура димерного сегмента полимерной цепи SbF_5 ; б — спектр фторного резонанса для SbF_5 при 40 Мгц и при температуре -10° . Химические сдвиги измерены относительно трифторуксусной кислоты (Гофман, Холдер и Джолли [191]). ● сурьма; ○ фтор.

жидкость, что, по-видимому, обусловлено сильной полимеризацией. Спектр фторного резонанса [191], приведенный на рис. 135, б, состоит из трех главных пиков А, В и С с отношением интенсивностей 1:2:2. Этот спектр можно объяснить с точки зрения полимерной структуры пятифтористой сурьмы (рис. 135, а), содержащей три различные группы атомов фтора А, В и С, каждая из которых дает отдельный резонансный сигнал (рис. 135, б). Атомы типа А можно рассматривать как мостиковые; атомы типа В расположены в *транс*-положениях по отношению к атомам типа А; атомы типа С имеют *транс*-расположения один по отношению к другому. Спин-спиновые мультиплеты резонансных сигналов, часть из которых частично

разрешена, дают возможность определить значения констант взаимодействия между неэквивалентными атомами фтора: $J_{AB} = 70$; $J_{AC} < 30$ и $J_{BC} = 130$ *гц*. При более высоких температурах отдельные резонансные сигналы сливаются в один, указывая на наличие обмена атомов фтора.

Производные фторсульфоната. Дадли, Шулер и Кэди [128] при изучении фторных спектров фторсульфоната фтора SO_3F_2 , четырехфтористого тионила SOF_4 и гипохлорита пятифтористой серы SOF_6 получили ряд дополнительных сведений об их строении. Из данных по инфракрасным спектрам [126, 127] было сделано заключение, что соединения SO_3F_2 и SOF_6 содержат группу OF , а соединение SOF_4 ее не содержит. ЯМР спектр SO_3F_2 состоит из двух пиков равной интенсивности, которые при большем разрешении выявляют дублетное расщепление. Это указывает на существование в молекуле двух неэквивалентных атомов фтора, подтверждая структуру $\text{SO}_2\text{F} \cdot \text{OF}$. Четырехфтористый тионил дает только один сигнал фторного резонанса. Следовательно, в этой молекуле четыре атома фтора эквивалентны, и структура имеет вид

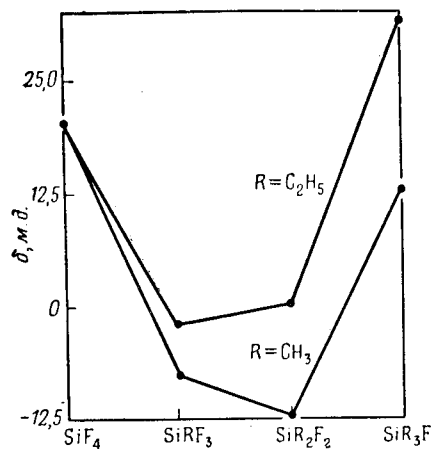


Рис. 136. Химические сдвиги сигнала фторного резонанса для метил- и этилзамещенных фторсилана, в м. д. относительно диэтилфторсилана (Шнель и Рохов [406]).

F_4SO , но не $\text{SF}_3 \cdot \text{OF}$ (при этом предполагается, что обмен атомов отсутствует). Спектр фтора молекулы SOF_6 содержит два сигнала с отношением интенсивностей 5:1. Это подтверждает структуру $\text{SF}_5 \cdot \text{OF}$. При высоком разрешении резонансный сигнал от группы SF_5 представляет собой дублет, тогда как сигнал от группы OF содержит шесть компонент. Это указывает на то, что все ядра в группе SF_5 в магнитном отношении эквивалентны в отличие от предыдущих примеров (табл. 64).

Метил- и этилфторсиланы. Исследования метил- и этилфторсиланов производили Шнель и Рохов [406] с целью изучения природы химических связей в этих соединениях. На рис. 136 построена зависимость химических сдвигов фтора от числа замещающих алкильных групп в соединениях типа $(\text{CH}_3)_x\text{SiF}_{4-x}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_x\text{SiF}_{4-x}$. Точки, относящиеся к этильным соединениям, лежат выше точек метильных соединений, что соответствует

более сильной передаче электронов (и более сильному экранированию ядер фтора) при замещении метильной группы на этильную. Оба графика имеют ясно выраженный минимум, свидетельствующий о существовании двух факторов, влияющих на химические сдвиги фтора в противоположных направлениях. Наиболее важный из них — индукционный эффект. Замещение фтора алкильной группой, отдающей электроны, должно было бы вызвать увеличение экранирования других атомов фтора. Однако возможен и противоположный эффект, ведущий к уменьшению экранирования; такое влияние может оказывать образование связи $d\pi - p\pi$ между атомами кремния и фтора.

Разные применения. Чтобы исследовать влияние индуцированных токов ароматического кольца (разделы 7-5 и 11-4) на резонанс фтора, Исобеэ, Инукаи и Ито [204a] измеряли химические сдвиги фтора у α - и β -фторнафталина. Химические сдвиги фтора в α - и β -положениях оказались равными соответственно 9,9 и 1,6 м. д. относительно фторбензола. Таким образом, резонанс атома фтора в α -положении наступает в области более сильного поля, чем в β -положении. Такая последовательность обратна той, которая наблюдается для резонанса α - и β -протонов у нафталина и которая следует из простой модели кольцевого тока (раздел 11-4). Отсюда вытекает, что влияние индуцированных кольцевых токов на сдвиги перекрывается другими факторами.

Шестифтористый теллур, реагируя с третичными аминами, образует устойчивые комплексы [292], имеющие строение $\text{TeF}_6 \cdot 2\text{R}_3\text{N}$. При температуре выше их точки плавления резонансный сигнал фтора состоит из одного пика. Однако при охлаждении раствора и переходе его в стеклообразное состояние при -180° наблюдаются три резонансных сигнала с отношением интенсивностей 1:1:0,4. Эти данные ЯМР согласуются с ожидаемыми свойствами октаковалентного комплекса, имеющего геометрические изомеры.

Изучая резонанс фтора, Огг и Рай [307] подтвердили строение фтористого нитроксила FNO_2 . Спектр фтора представляет собой триплет с компонентами одинаковой интенсивности. Величина мультиплетного расщепления ($J = 113$ *гц*) совпадает с величиной, наблюдаемой для трехфтористого азота. Все это почти не оставляет сомнения в том, что фтор связан непосредственно с азотом, а не с кислородом.

Молекула трехфтористого бора обладает большим сродством к электрону. Поэтому это вещество легко образует молекулярные комплексы с электронодонорными соединениями, например, такими кислородсодержащими соединениями, как вода, спирты, эфиры, кетоны. Диль и Огг [121a] изучали молекулярные

комплексы этого типа, измеряя химические сдвиги F^{19} при определенных количествах трехфтористого бора в определенной донорной жидкости. Химический сдвиг зависит от природы донорной жидкости, концентрации трехфтористого бора и температуры. Устойчивость молекулярных комплексов такова, что если BF_3 добавлен к смеси двух донорных жидкостей (например, метанола и этанола), то при достаточно низкой температуре наблюдаются два фторных сигнала, отстоящих один от другого приблизительно на 2,0 м. д. Один сигнал соответствует комплексу трехфтористого бора с метанолом, второй — комплексу с этанолом. При повышении температуры оба сигнала уширяются и в конце концов сливаются, указывая на быстрый обмен трехфтористого бора между двумя типами донорных молекул. Анализ формы сигнала в зависимости от температуры по методу, изложенному в разделе 10-2, дает сведения о частоте обмена и энергии активации. Измерения химического сдвига и относительной интенсивности сигналов при более низких температурах дают возможность определить относительную донорную силу различных донорных жидкостей и константу равновесия образования комплекса. Измерения при нескольких различных температурах дают соответствующие изменения энтальпии и энтропии. Для ряда гидроксильных соединений значения относительной устойчивости соответствующих комплексов с трехфтористым бором можно расположить в следующем порядке: вода > метанол > этанол > *n*-пропанол > *n*-бутанол. Из этих результатов, как и из ряда других исследований (гл. 15), видно, что измерения при помощи ЯМР представляют собой чувствительный и плодотворный метод изучения молекулярных комплексов с широкой областью применения. Отметим, что в рассматриваемом случае наблюдался резонанс на ядрах (фтора), которые отделены одной связью от центра межмолекулярного взаимодействия, локализованного в основном между атомом бора и донорным атомом кислорода*.

12-7. КРЕМНИЙ

Кремний имеет единственный магнитный изотоп Si^{29} со спином $1/2$ и естественным содержанием 4,70%. Химический сдвиг кремния для различных твердых и жидких соединений измерялся Хольцманом, Лаутербуром, Андерсоном и Котом [195]

* Многочисленные данные по химическим сдвигам и тонкой структуре спектров ЯМР фторорганических соединений содержатся в работах П. М. Бородина и Ф. И. Скрипова [503] и Ю. С. Константинова [504]. — Прим. ред.

при резонансной частоте 8 Мгц. Для определения резонансного значения поля они пользовались тремя методами:

1. Для образцов с коротким временем T_1 значение магнитного поля при резонансе находилось по производной сигнала поглощения при медленном прохождении и малой амплитуде высокочастотного поля.

2. Для образцов с большим T_1 для определения резонансного значения поля при медленном прохождении регистрировалась производная сигнала дисперсии. В некоторых случаях применялось также быстрое прохождение при большой амплитуде высокочастотного поля.

Таблица 65

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ Si^{29} ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ [195]

Соединение	δ , м. д.	J_{SiH} или J_{SiF} гц
Двуокись кремния (плавленная) . .	92	
Кварц	88	
$[(CH_3)_3 SiO]_4 Si^a)$	80	
Многокомпонентное стекло	72	
Кремний	64	
Силикат натрия (раствор)	64	
$(C_2H_5O)_4 Si$	59	
SiC (черный)	48	
$C_6H_5SiH_3$	39	211
$(C_2H_5O)_3 SiCH_3$	19	
$C_6H_5Si(CH_3)H_2$	16	194
$(CH_3SiHO)_4$	12	233
$(C_6H_5)_2 SiH_2$	12	209
$[(CH_3)_2 SiO]_x$ (DC 200)	0	
SiC (зеленый)	0	
$[(CH_3)_2 SiO]_4$	— 2	
$C_6H_5 Si(CH_3)_3$	—16	
$(CH_3)_4 Si$	—21	
$[(CH_3)_3 Si]_2 CH_2$	—22	
$(CH_3)_3 SiOC_2H_5$	—27	
$(CH_3)_3 SiI$	—30	
$[(CH_3)_3 SiO]_3 PO$	—35	
$(CH_3)_3 SiBr$	—45	
$(CH_3)_3 SiF$	—48	268

a) Ядро, резонанс которого изучался.

3. Для ядер с очень большим T_1 положение резонансного сигнала определялось по сигналу дисперсии при быстром прохождении и большой амплитуде высокочастотного поля.

Соединения, в которых азот, хлор, бром или йод непосредственно связаны с кремнием, дают весьма слабые и довольно широкие сигналы. Когда число таких атомов, связанных с кремнием, возрастает, как, например, в соединениях SiCl_4 , SiBr_4 или $\text{Si}(\text{NCO})_4$, эффект становится более четко выраженным.

Некоторые характерные величины химических сдвигов для различных соединений [195] приведены в табл. 65. Химические сдвиги измерялись по отношению к сигналу от силикона (DC200), обладающего вязкостью в 100 *спз*. Оценочная ошибка в определении химических сдвигов составляет около 2 м. д.

Водород или фтор, связанные непосредственно с кремнием, приводят к мультиплетному расщеплению сигнала. Константы спин-спинового взаимодействия, найденные из спектров некоторых соединений, также приведены в этой таблице. Величина J_{SiF} лишь слегка превышает соответствующие значения J_{SiH} .

12-8. ФОСФОР

Фосфор имеет единственный стабильный изотоп P^{31} со спином $1/2$. Вследствие малого значения магнитного момента, чувствительность ЯМР для фосфора составляет около 7% от чувствительности для ядер H^1 или F^{19} . Тем не менее ядра P^{31} очень удобны при исследованиях спектров высокого разрешения, поскольку они дают узкие сигналы; вследствие того что химические сдвиги в целом довольно велики, пониженная интенсивность сигнала может быть частично компенсирована большими размерами образца.

Фосфор имеет важное отличие от водорода или фтора в том, что он многовалентен и существует в двух устойчивых валентных состояниях. Это отличие отражается в характере наблюдаемых химических сдвигов у соединений трех упомянутых элементов. Фосфор образует с соседними атомами ковалентные связи во всех соединениях, кроме, возможно, некоторых фосфидов металлов. В этом отношении он сходен с углеродом, и, действительно, это сходство подтверждается существованием широкого разнообразия фосфорорганических соединений, многие из которых имеют биологическое значение.

а. Химические сдвиги фосфора. Химические сдвиги резонанса в зависимости от химического строения впервые наблюдал Найт [220] и позднее — Диккинсон [120]. Более детальные исследова-

ния химических сдвигов фосфора у ряда соединений были выполнены Гутовским и Мак-Коллом [163]. Их результаты приведены в табл. 66. Можно заметить, что соединения с пятивалентным

Таблица 66

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ρ^a ДЛЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА [163]
[в м. д. относительно водного раствора $(\text{OH})_3\text{PO}$]

Соединения трехвалентного фосфора		Соединения пятивалентного фосфора	
соединение	δ	соединение	δ
P_4 (в CS_2)	448	HPF_6	118
P_4	450	Br_3PS	111,8 ^{a)}
PH_3	241	Br_3PO	102,9 ^{a)}
P_4S_3	114	$\text{F}_2(\text{OH})\text{PO}$	20,1
PF_3	— 97	ClF_2PO	14,8
$\text{CH}_3\text{F}_2\text{PO}$	—111	FCl_2PO	0,0
P_2J_4 (в CS_2)	—170	$(\text{OH})_3\text{PO}$	0,0
PJ_3	—178	$\text{H}(\text{OH})_2\text{PO}$	—4,5
PCl_3	—215	Cl_3PO	—5,4
PBr_3	—222	$\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PO}$	—6,4
		$\text{H}_2(\text{OH})\text{PO}$	—13,8
		Cl_3PS	—30,8

^{a)} Данные работы [295].

фосфором имеют меньшие химические сдвиги, чем с трехвалентным. В приведенных данных нельзя заметить какой-либо простой или прямой связи сдвигов с электроотрицательностью атомов, связанных с фосфором. Так, например, химические сдвиги у трехгалогенидных соединений уменьшаются в такой последовательности: $\text{PF}_3 > \text{PJ}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PBr}_3$. В соединениях Cl_3PO , Cl_2FPO , ClF_2PO и F_3PO экранирование фосфора (химический сдвиг) возрастает с возрастанием степени замещения хлора фтором. Аналогично и у кислот $\text{H}_2(\text{OH})\text{PO}$, $\text{H}(\text{OH})_2\text{PO}$ и $(\text{OH})_3\text{PO}$ замещение гидроксильными атомами водорода, непосредственно связанных с фосфором, также увеличивает экранирование фосфора. Из этого следует, что различия в электроотрицательности играют здесь меньшую роль, чем другие факторы, связанные с природой химических связей между фосфором и соседними атомами.

Химические сдвиги были измерены для нескольких сотен фосфорорганических соединений (Мюллер, Лаутербур и Голденсон [295]; Ван-Везер, Каллис, Шулер и Джонс [449]; Файнголд [136]). Некоторые характерные значения приведены в табл. 67.

Таблица 67

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ρ^{31} ДЛЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
(в м. д. относительно 85%-ного водного раствора H_3PO_4)

Соединение	δ	Ссылка на литературу
<i>Соединения трехвалентного фосфора</i>		
H_3P	238	449
$\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{P}$	163,5	449
$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{P}$	98,5	449
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	61	449, 136
$\text{F}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}$	30	449
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	20,4	295, 136
$\text{ClF}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}$	20	449
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	5,9	295, 136
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{P}$	-115,6	295
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$	-122	449
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	-127	295, 449
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	-138	295, 449
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	-141	449
$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$	-162	295, 136
$\text{H}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}$	-181	136
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{O})\text{P}$	-181	136
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{P}$	-191,2	136
<i>Соединения пятивалентного фосфора</i>		
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	17,3	295, 449
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	0,9	295, 449
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2\text{PO}$	-2,8	136
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HPO}$	-11,0	449
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}$	-17,5	449
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{PO}$	-20	449
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$	-23,4	295, 449
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{SH})\text{PO}$	-24,0	136
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})\text{PO}$	-26,4	295
$(\text{CH}_3)_3\text{F}_2\text{PO}$	-27,4	136
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{OH})\text{PO}$	-28,5	136
$(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{PO}$	-31,1	136
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{PO}$	-34,5	295
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{ClPO}$	-39,5	136
$(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{PO}$	-44,5	295, 136
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PSe}$	-45,8	295
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$	-48,3	295

Продолжение табл. 67

Соединение	δ	Ссылка на литературу
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$	-53,4	295
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$	-54,5	295
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{PO}$	-61,3	295
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{ClPS}$	-68,1	136
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$	-68,1	295
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{PS}$	-74,8	295, 449
$(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{PS}$	-79,8	295, 136
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{SH})\text{PS}$	-85,7	136*
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{PS}$	-92,9	295
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{PS}$	-94,3	295

Как и в случае неорганических фосфорных соединений, химические сдвиги резонансного сигнала P^{31} в трехвалентном состоянии перекрывают больший диапазон (~ 500 м. д.), чем химические сдвиги для соединений, в которых фосфор пятивалентен (~ 100 м. д.). Однако в каждом ряду соединений расстояния между сигналами от различных соединений легко измеримы. Таким образом, изучение фосфорного резонанса дает удобный и ценный способ структурной идентификации этих соединений.

Хотя в соединениях трехвалентного фосфора влияние различных замещающих групп на резонансный спектр P^{31} , вообще говоря, не аддитивно, тем не менее можно построить полезные корреляционные схемы для анализа данных о химических сдвигах. Такая схема [449] приведена на рис. 137. Приближенные значения вкладов в химический сдвиг, которые вносят различные заместители, схематически показаны на рис. 138. Из рисунка видно, что эти вклады никак не коррелируют с электроотрицательностью атома или группы, непосредственно связанной с атомом фосфора. В соединениях пятивалентного фосфора заместители также могут быть классифицированы в зависимости от величины их вклада в химический сдвиг. В большинстве случаев влияние на химический сдвиг противоположно тому, которое можно было бы ожидать, исходя из соображений электроотрицательности. Так, например, резонанс P^{31} в соединениях типа R_3PS , вообще говоря, наблюдается при более *слабых* полях, чем резонанс у соответствующих соединений типа R_3PO .

Были предприняты попытки объяснить химические сдвиги фосфора свойствами связей, такими, как степень гибридизации, кратность связи и ионный характер (разность электроотрица-

тельностью). Гутовский и Мак-Колл [163] полагают, что «эффективная» электронная плотность у атома фосфора определяется

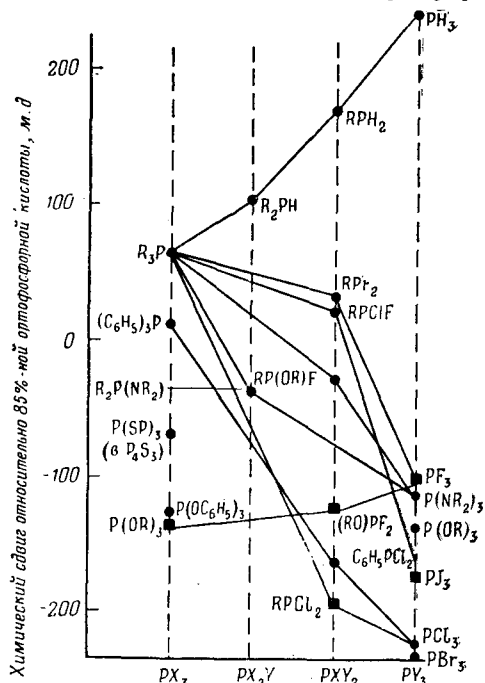


Рис. 137. Схема корреляции химических сдвигов P^{31} для соединений трехвалентного фосфора. Группа R представляет собой алифатический радикал (Ван-Везер, Каллис, Шулер и Джонс [449]).

одновременным влиянием ионного характера и степени двоевязности связи $P-X$.

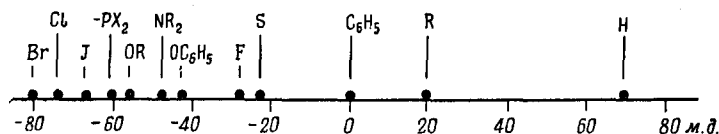


Рис. 138. Приблизительные вклады различных заместителей в химические сдвиги сигнала P^{31} для соединений трехвалентного фосфора (Ван-Везер, Каллис, Шулер и Джонс [449]).

Мюллер, Лаутербур и Голденсон [295] установили эмпирическую зависимость фосфорных сдвигов от свойств связей, которая затем была расширена Парксом [320].

б. Константы спин-спинового взаимодействия фосфора. Для определения строения фосфорных соединений методом ЯМР большое значение имеет спиновое взаимодействие с атомами, непосредственно связанными с фосфором. Так, большое мультиплетное расщепление резонансного сигнала P^{31} , вызываемое атомом водорода, непосредственно связанным с фосфором, дает простой и однозначный способ для различения структур типа $(RO)_2(OH)P$ и $(RO)_2NPO$. Некоторые типичные константы взаимодействия PH , полученные для различных соединений, приведены в табл. 68. Величины констант взаимодействия для фосфора, связанного непосредственно с фтором и другими атомами, можно найти в табл. 61 и 29.

Таблица 68

КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА С ПРОТОНОМ

Соединение	J_{PH} , гц	Ссылка на литературу
H_3P	179	166
$H_2(CH_3)P$	205	84
$H(CH_3)_2P$	205	84
$H(OH)_2PO$	707	166
$H_2(OH)PO$	593, 561	166, 136
$H(CH_3O)_2PO$	710	84
$H(C_2H_5O)_2PO$	701	136
$H(C_2H_5O)_2PS$	645	136

В общем случае для родственных соединений, в которых водород непосредственно связан с фосфором и имеется также связь $P \rightarrow O$, величина константы взаимодействия J_{PH} примерно на 50 гц больше, чем для соответствующих соединений, имеющих связь $P \rightarrow S$ [136]. Это положение меняется на противоположное, когда атомы водорода и фосфора отделены один от другого двумя связями. Так, для ряда изученных соединений [136] константа J_{PH} оказалась равной приблизительно 15–20 гц в случае связи $P \rightarrow S$ и около 10 гц — в случае связи $P \rightarrow O$. Когда взаимодействующие ядра отделены один от другого тремя связями, как, например, при конфигурациях типа $P-S-C-H$, $P-O-C-H$ или $P-N-C-H$, константы J_{PH} [295] имеют в общем величину около 10 гц. Для водных растворов соединений с конфигурацией типа $P-O-N$ протонное расщепление сигналов фосфорного резонанса обычно не наблюдается, вследствие протонного обмена.

Константы спин-спинового взаимодействия у соединений трехвалентного фосфора в целом сравнимы по величине с константами, характерными для соединений пятивалентного фосфора со связями $P \rightarrow S$ [136]. На рис. 139 приведен спектр P^{31} соединения $P(ONH_2)_3$ [84], который очень хорошо иллюстрирует фосфорно-протонное расщепление при конфигурации типа $P-O-C-H$.

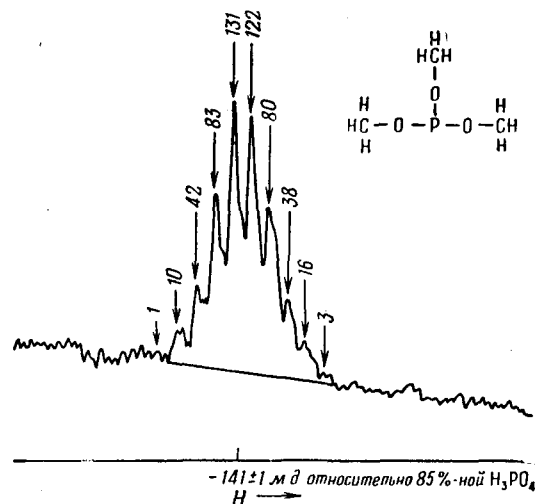


Рис. 139. Мультиплетный резонансный сигнал P^{31} для $P(ONH_2)_3$ при 12,3 Мгц. Приближенные значения относительных интенсивностей отдельных компонент указаны цифрами над каждым пиком (Каллис, Ван-Везер, Шулер и Андерсон [84]).

Так как здесь девять водородных атомов в магнитном отношении эквивалентны, то мультиплетный сигнал P^{31} должен состоять из десяти линий, восемь из которых удастся различить в приведенном спектре. Константа фосфорно-протонного взаимодействия составляет менее 20 гц.

в. Некоторые применения резонанса P^{31} для определения строения молекул. Сульфиды фосфора. На рис. 140 приведен резонансный спектр P^{31} для полуторасульфида фосфора, P_4S_3 [84]. Спектр согласуется со структурой, определенной рентгенографическим методом [183]. Один из атомов фосфора структурно отличается от трех других эквивалентных атомов. Вследствие этого резонансный спектр P^{31} состоит из квадруплета 1 и 2. Константа взаимодействия $J_{P,P}$ составляет 86 гц.

Растворы белого фосфора. Было обнаружено [329], что раствор белого фосфора в сероуглероде дает резонансный сигнал, P^{31} , зависящий от концентрации. Разбавление сдвигает резонанс в область более слабого поля. Экстраполяция к бесконечному разбавлению дает сдвиг в 53 ± 7 м. д. относительно сигнала от чистого белого фосфора. Обнаруженный эффект приписывается

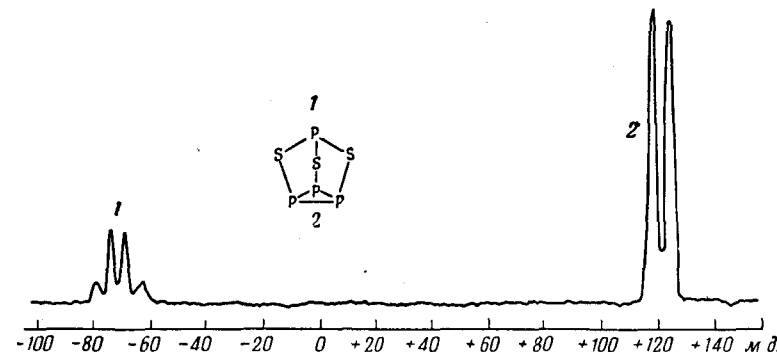
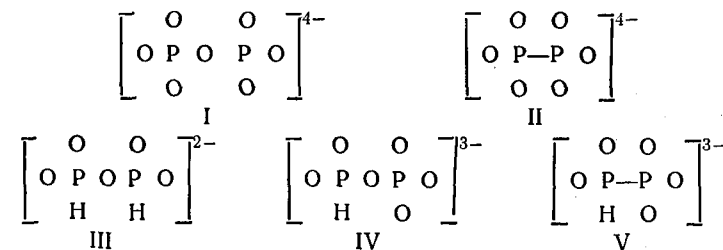


Рис. 140. Спектр резонанса P^{31} для фосфорного полуторасульфида при 12,3 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно 85%-ной кислоты H_3PO_4 (Каллис, Ван-Везер, Шулер и Андерсон [84]).

взаимодействию растворенного фосфора с растворителем *. Возможно также, что он обусловлен химической ассоциацией молекул фосфора в растворе.

Оксикислоты с двумя атомами фосфора [84]. Известны следующие оксикислоты, анионы которых содержат два атома фосфора: 1) пиродосфаты; 2) гиподосфаты и 3) пиродосфиты. Кроме того, Блазер [48] сообщил о двух следующих анионах: 4) изогиподосфат и 5) дифосфит. Строение этих анионов, определенное при помощи химических методов, следующее:



* Мюллер, Лаутербург и Голденсон [295] для ряда соединений фосфора наблюдали сдвиг резонансного сигнала от P^{31} , обусловленный взаимодействием с растворителем. В исследованных системах сравнительно большие сдвиги можно приписать образованию водородных связей с растворителем.

Резонансный сигнал от P^{31} анионов I и II представляет собой один пик, что подтверждает симметричность структуры и отсутствие водородных атомов, связанных непосредственно с фосфором. Спектр аниона III содержит два одинаковых сигнала, от-

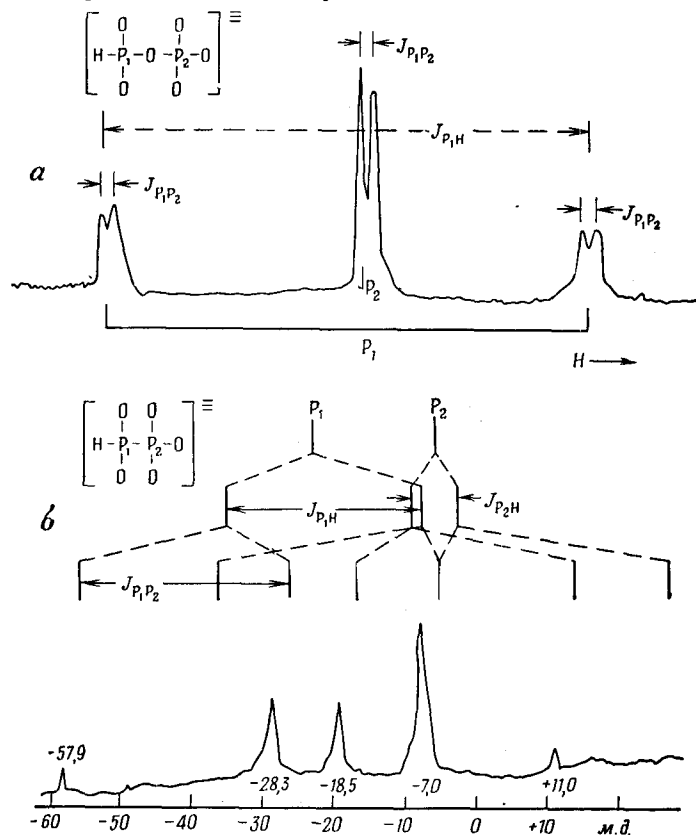


Рис. 141. Резонансные спектры P^{31} для изогипофосфатного аниона в $Na_2H_2P_2O_6$ при 12,3 Мгц (а) и дифосфатного аниона при 16,3 Мгц (б). Химические сдвиги измерены относительно 85%-ной кислоты H_3PO_4 (Каллис, Ван-Везер, Шулер и Андерсон [84]).

стоящих приблизительно на 685 гц. Как оказалось, это расщепление не зависит от поля и поэтому может быть приписано спин-спинному взаимодействию РН. Таким образом, этот спектр подтверждает симметричность структуры и наличие водородных атомов, непосредственно связанных с фосфором.

Спектры анионов изогипофосфата IV и дифосфита V, приведенные на рис. 141, подтверждают структуру, предложенную

Блазером [48]. В спектре аниона IV резонансный сигнал от атома P_1 расщеплен в дублет вследствие взаимодействия с протоном, непосредственно связанным с атомом фосфора ($J_{P_1H} = 620$ гц). Каждый сигнал спектра имеет слабое расщепление, обусловленное взаимодействием $P_1 - P_2$ ($J_{P_1P_2} = 17$ гц). Спектр

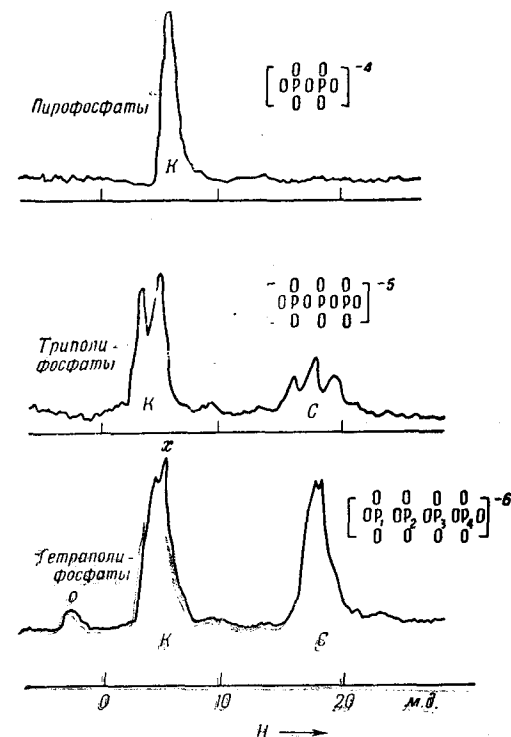


Рис. 142. Резонансные спектры P^{31} для пиро-, триполи- и тетраполифосфатных анионов при 12,3 Мгц. Сигналы от концевых и серединных групп PO_4 отмечены буквами К и С. Сигналы о и х вызваны загрязнением ортофосфатом. Химические сдвиги измерены относительно 85%-ной кислоты H_3PO_4 (Каллис Ван-Везер, Шулер и Андерсон [84]).

аниона V относится к типу АВХ (раздел 6-6). Две из восьми возможных линий фосфора слишком слабы и не наблюдаются. Анализ спектра [84] дает значения $\delta_{P_1P_2} = 15,8$ м. д., $J_{P_1H} = 444$ гц, $J_{P_1H} = 94$ гц и $J_{P_1P_2} = 480$ гц.

Полифосфаты [84]. На рис. 142 приведены спектры пиро-, триполи- и тетраполифосфатных анионов в обычной шкале

химических сдвигов. Ядра фосфора в средних и крайних группах PO_4 неэквивалентны и дают резонанс при различных полях (на рисунке сигналы отмечены буквами К и С). Константа спин-спинового взаимодействия двух атомов фосфора (соответствующих конфигурации PO_4) составляет 17 гц. Спектр аниона тетраполифосфата, имеющий тонкую структуру, представляет собой неполностью разрешенный спектр системы A_2B_2 (раздел 6-7), имеющей плоскость симметрии и две неэквивалентные пары ядер. Существование спин-спинового взаимодействия в анионах полифосфатов указывает на то, что атомы фосфора и кислорода в этих соединениях связаны ковалентно.

Конденсированные фосфаты. У конденсированных фосфатов (фосфатных цепей), исходя из структурных соображений, можно выделить четыре типа групп PO_4 [450]. Такими типами являются изолированные, концевые и срединные группы, а также группы в точках разветвления. Поскольку в спектре фосфорного резонанса каждая из этих групп дает отдельный четкий сигнал [448] (рис. 142), изучение резонансных спектров представляет собой ценный аналитический метод исследования конденсированных фосфатов. В табл. 69 приведены характерные химические сдвиги.

Таблица 69

ТИПИЧНЫЕ СДВИГИ δ ГРУППЫ PO_4 ДЛЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ [448]

Тип группы PO_4	δ , м. д. а)
Ортофосфатные ионы (изолированные группы): Тризамещенные (нормальные) соли	233
Концевые группы: Двухзамещенные	244
Срединные группы: Короткая цепь Длинная цепь	256 259
Группы в точках разветвлений: Полифосфаты щелочных металлов Азеотропная фосфорная кислота	268 272

а) Химические сдвиги измерялись по отношению к PBr_3 .

Спектры различных фосфатных стекол содержат сигналы концевых и срединных групп, причем амплитуда этих последних

сигналов пропорциональна средней длине цепи. Три- и тетраметилфосфатные кольца в растворе дают только один сигнал, положение которого соответствует срединным группам.

12-9. ОЛОВО

Олово имеет три изотопа с отличным от нуля магнитным моментом: Sn^{115} , Sn^{117} и Sn^{119} (приложение А). Спин каждого из этих изотопов равен $1/2$. Изотоп Sn^{115} имеет относительно низкую распространенность (0,35%). Два других изотопа, Sn^{117} и Sn^{119} , имеют почти одинаковые распространенности (7,67 и 8,68% соответственно) и лишь немного различающиеся моменты, причем ядра Sn^{119} дают несколько более интенсивный резонансный сигнал. Резонанс Sn^{119} у ряда соединений был изучен Лаутербуром и Берком [237]. Измерения производились при фиксированной частоте 8,5 Мгц. В зависимости от времени релаксации данного соединения наблюдались сигналы дисперсии или поглощения при быстром или медленном прохождении. Ряд характерных химических сдвигов изотопа Sn^{119} (относительно тетраметилолова) для различных соединений приведен в табл. 70, из которой видно, что сдвиги весьма велики. Примечательно отсутствие видимого различия между соединениями двухвалентного и четырехвалентного олова. Так, сдвиги у SnSO_4 и $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находятся в том же самом диапазоне, что и сдвиги для соответствующих соединений четырехвалентного олова. Положение резонансных сигналов некоторых соединений чрезвычайно сильно зависит от растворителя (табл. 70), что, по-видимому, связано с хорошо известным свойством соединений олова легко взаимодействовать со многими соединениями. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что взаимодействия этого типа действительно можно плодотворно исследовать при помощи метода ЯМР.

При помощи резонанса на Sn^{119} у смесей галогенидов олова [237] были исследованы реакции перераспределения, происходящие в таких системах. Так, смесь SnCl_4 и SnBr_4 дает серию почти одинаково удаленных один от другого резонансных сигналов, промежуточных по отношению к сигналам исходных соединений и соответствующих всем возможным смешанным галогенидам. На рис. 143 показана часть резонансного спектра смеси SnJ_4 , SnBr_4 и SnCl_4 в молярном соотношении 2:1:1. Указаны сигналы смешанных галогенидов. Положения отдельных сигналов достаточно хорошо определяются при помощи простой линейной интерполяции положений сигналов исходных соединений; относительные интенсивности сигналов отвечают распределению, которое можно было бы ожидать при случайном обмене

Таблица 70

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ Sn^{119} ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА [237]
(относительно тетраметилолова)

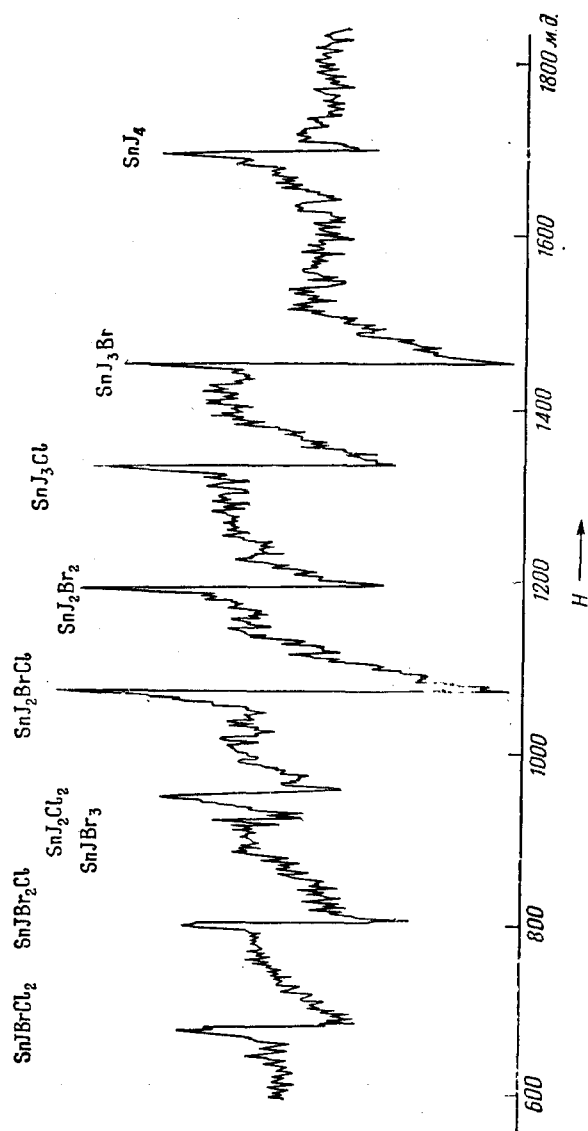
Соединение	Растворитель	δ , м. д.
SnJ_4	CS_2	1,698
SnSO_4	H_2O	909
SnBr_4		638
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	H_2O	592
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	420
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	303
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	282
SnCl_4		150
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		44
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}_3$		14
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$		8
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$		0
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-34
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-50
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-56
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	CS_2	-112
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{SnS}$		-124
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$		-139
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$		-148

галогидов. Было найдено, что средние времена жизни молекул галогидов в этой смеси лежат в пределах от 10^{-2} до 10 сек.

Константа спин-спиновой взаимодействия протона и олова (Sn^{119}) у тетраметилолова имеет значение около 54 гц. Более удаленные протоны более крупных алкильных групп, связанных непосредственно с оловом, имеют константы спин-спиновой взаимодействия того же порядка величины (подобный эффект наблюдался у тетраэтилсвинца, см. раздел 11-8). Было найдено, что константы спин-спиновой взаимодействия между оловом и протонами метила зависят от природы других замещающих групп, входящих в молекулу, а также и от природы растворителя [237].

12-10. КОБАЛЬТ

В природе кобальт встречается только в виде изотопа Co^{59} , имеющего спин $7/2$. Ядерный резонанс Co^{59} изучался Проктором и Ю [354] при исследовании ядерных магнитных моментов. Было



Р и с. 143. Резонансный спектр Sn^{119} для смеси SnJ_4 , SnBr_4 и SnCl_4 в молярном соотношении 2:1:1 при 8,5 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно тетраметилолова (Лаутербург и Берг [237]).

установлено, что резонансная частота Co^{59} в ряду октаэдрических молекулярных комплексов кобальта изменяется очень сильно: изменения достигали 1,3%. Эти сдвиги резонансного сигнала были приписаны индуцированному парамагнетизму, возникающему в результате смешивания под влиянием магнитного поля низколежащих возбужденных электронных уровней и основного состояния (раздел 7-4).

Данные Проктора и Ю были дополнены Фриманом, Мерреем и Ричардсом [137], которые исследовали ряд симметричных и несимметричных комплексов кобальта. В табл. 71 приведены полученные частоты кобальтового резонанса при фиксированном

Таблица 71

РЕЗОНАНСНЫЕ ЧАСТОТЫ Co^{59} ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА [137]
(в поле 4370,9 гс)

Соединение а)	Резонансная частота, Мгц	Максимум поглощения света, мμ
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	4,4171	311 259
$\text{Li}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$	4,4478	426 347
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (транс)	4,4485	505
$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{en})_2]\text{Br}$	4,4486	512 358
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	4,4488	470 340
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (транс)	4,4489	445
$[\text{Co}(\text{pn})_3]\text{Cl}_3$	4,4490	470 340
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (цис)	4,4493	450
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	4,4502 (сильный) 4,4527 (слабый)	} 480 358
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4,4534	
$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	4,4575	} 475 338
	4,4601	
$[\text{Co}(\text{AA})_3]$ (в бензоле)	4,4731	597
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	4,4747	610 425
$[\text{Co}(\text{CO}_3)_3](\text{NO}_3)_3$	4,4795	645 444

а) Сокращения en, pn и AA означают этилендиамин, пропилендиамин и ацетил-ацетон соответственно.

магнитном поле, равном 4370,9 гс. Все образцы, кроме одного, исследовали в водных растворах. Частоты измеряли с точностью ± 50 гц. В согласии с данными Проктора и Ю, гексанитрокобальт (III) натрия дает две резонансные линии с отношением интенсивностей 1:16. Две линии приблизительно одинаковой интенсивности наблюдались и для раствора карбонатотетрамми-

нокобальт (III) нитрата. Причина мультиплетности этих резонансных сигналов не была установлена. При растворении ацетилацетонатов кобальта в различных органических растворителях были обнаружены изменения резонансной частоты Co^{59} , достигающие 0,02%. Наблюдалась также линейная зависимость резонансной частоты от температуры. Температурный коэффициент у растворов ацетилацетоната кобальта в толуоле и хлороформе составляет 10,3 и 13,3 гц/град соответственно. У водного раствора гексацианокобальт (III) натрия температурный коэффициент оказался равным 6,2 гц/град.

Количественная интерпретация химических сдвигов, основанная на теории кристаллического поля, была дана Гриффитом и Оргелом [148] (раздел 7-4). Согласно Рэмзи [365], экранирование ядра кобальта передается соотношением

$$\sigma = A - \frac{B}{\Delta E}, \quad (12-6)$$

где A — член экранирования Лэмба, а $\frac{B}{\Delta E}$ представляет собой парамагнитный член. В соответствии с уравнением (7-17) величина этого члена равна:

$$\frac{B}{\Delta E} = \frac{8e^2\hbar^2}{mc^2\Delta E} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{cp}}. \quad (12-7)$$

Как указывают Гриффит и Оргел [148], можно полагать, что член A в уравнении (12-6) нечувствителен к природе лигандов, вследствие чего измеряемые частоты должны быть обратно пропорциональны энергии электронного возбуждения ΔE , характерной для данного лиганда. Если воспользоваться измеренными значениями ΔE , то получается хорошее соответствие [148] с результатами, полученными Проктором и Ю [354]. На рис. 144 изображена графическая зависимость частот кобальтового резонанса соединений, приведенных в табл. 71, от длины волны первого максимума поглощения света для каждого соединения. Точки для симметричных комплексов несколько лучше ложатся на

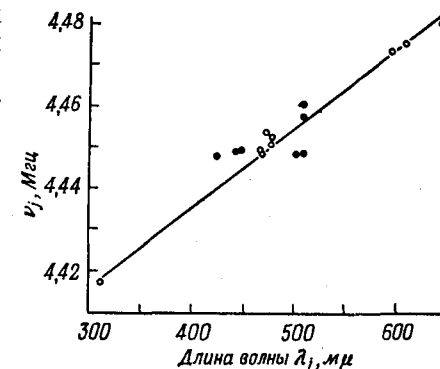


Рис. 144. Зависимость резонансной частоты Co^{59} для ряда комплексов кобальта от длины волны наиболее низкочастотного максимума поглощения света (Фриман, Меррей и Ричардс [137]).

○ симметричные комплексы; ● асимметричные комплексы.

прямую, чем для несимметричных. Тем не менее график в достаточной степени подтверждает основные положения теории. Температурная зависимость химического сдвига может быть количественно объяснена изменением величины ΔE с температурой [137].

12-11. ДРУГИЕ ЯДРА

Cl, Br, I. Все изотопы галоидов Cl^{35} , Cl^{37} , Br^{79} , Br^{81} и I^{127} имеют спины больше единицы. Сигналы ядерного магнитного резонанса существенно уширены электрической квадрупольной релаксацией. Однако в некоторых случаях благодаря молекулярной симметрии или сферическому распределению заряда, как, например, у ионов галоидов, градиент электрического поля в области ядра бывает достаточно мал, чтобы дать возможность произвести удовлетворительные измерения резонансных сигналов.

Проктор и Ю [354] исследовали резонанс Cl^{35} и Cl^{37} для концентрированной соляной кислоты, а также для перхлората бария и хлорной кислоты. Для хлорной кислоты резонансные сигналы обоих изотопов оказались смещенными в область слабого поля на ~ 900 м. д. относительно резонанса для соляной кислоты.

Химические сдвиги для Cl^{35} , Br^{81} и I^{127} в водных растворах HCl , HBr и HI измеряли Масуда и Канда [265]. Результаты этих измерений изложены в разделе 18-1. Измерения проводились в поле 6221 Гс, причем наблюдаемая ширина резонансных сигналов трех указанных ядер зависела от концентрации и измерялась в пределах от 0,18 до 2,5 Гс. Возрастание ширины линий происходило в порядке $\text{Cl}^{35} > \text{Br}^{81} > \text{I}^{127}$.

Верц [460] исследовал резонанс Cl^{35} для водного раствора NaCl при добавлении парамагнитных ионов в различных концентрациях. Ширина сигнала иона хлора, составляющая около 0,2 Гс для 3М раствора NaCl , может быть увеличена или уменьшена в зависимости от природы и концентрации добавленных парамагнитных ионов. При добавлении ионов Cr^{3+} , Co^{++} , Ni^{++} и Cu^{++} резонанс Cl^{35} сдвигается в область слабого поля, а при добавлении Sm^{++} — в область более сильного поля. Ионы Ti^{3+} , Mn^{++} , Fe^{3+} и Nd^{3+} не оказывают влияния.

Масуда [263] измерил химические сдвиги Cl^{35} в чистых жидких соединениях TiCl_4 , VOCl_3 , CrO_2Cl_2 и SiCl_4 . Напряженность магнитного поля равнялась 6620 Гс. В табл. 72 приведены химические сдвиги вместе с измеренными значениями T_1 и шириной линий. Для сравнения приведены значения соответствующих констант квадрупольной связи $\frac{1}{2} e^2 q Q$, полученные Демельтом [114] из измерений ядерного квадрупольного резонанса для этих

Таблица 72

РЕЗОНАНС Cl^{35} ДЛЯ ЧИСТЫХ ЖИДКИХ ХЛОРИДОВ [263]

Соединение	δ , м. д. а)	T_1 , сек	$\frac{1}{2} e^2 q Q$ б), Мгц	Ширина линии, Гс
SiCl_4	—180	0,043	20,35	9,5
CrO_2Cl_2	—580	0,077	15,68	4,5
VOCl_3	—770	0,12	11,54	3,1
TiCl_4	—820	0,3	6,05	1,2

а) По отношению к опорному сигналу разбавленного водного раствора NaCl .

б) См. [114].

соединений в твердом виде при температуре жидкого воздуха. Данные о химическом сдвиге можно объяснить значительным парамагнитным вкладом гибридных d -орбит [263].

Na, Rb, Cs. Резонансные сигналы щелочных металлов обычно настолько расширены квадрупольной релаксацией, что позволяют производить измерения ЯМР только для ионов. Верц и Ярдецкий [462] приводят ширину резонансной линии Na^{23} в 3М растворе NaCl , составляющую около 32 мс. Эта величина отличается от ширины линии Cl^{35} , составляющей для того же самого раствора 200 мс, хотя оба ядра имеют квадрупольные моменты одинаковой величины. Для водных растворов различных солей натрия не было обнаружено никаких химических сдвигов, хотя наблюдались значительные изменения ширины и амплитуды линии. Эти изменения могут быть связаны с квадрупольными взаимодействиями [462]. Последние могут быть связаны с образованием ионных пар.

Химические сдвиги для Rb^{87} и Cs^{133} исследовались Гutowским и Мак-Гарви [167] для твердых поликристаллических галогенидов рубидия и цезия. Результаты измерений представлены в табл. 73. Резонансные сигналы для твердых образцов много шире, чем для жидких (т. е. для растворов). Фториды имели более широкие резонансные сигналы, чем другие галогениды. Для обоих рядов соединений магнитное экранирование ядра щелочного металла уменьшается от фтора к йоду. Наибольшее экранирование имеет ион в растворе. Если кристаллическая соль состоит из ионов, то в твердой фазе экранирование должно быть таким же, как и для свободного иона, и между различными галогенидами не должно быть химических сдвигов. Приведенные результаты можно объяснить [167] частичной ковалентностью связей в кристалле, причем ее роль должна возрастать при переходе от фтора к йоду. Аналогичное объяснение выдвинул Канда

Таблица 73

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ Rb^{87} И Cs^{133} ДЛЯ ТВЕРДЫХ ГАЛОГЕНИДОВ [167]

Соль	δ , м. д. а)	Соль	δ , м. д. а)
RbF	— 60	CsF	— 90
RbCl	— 89	CsCl	—163
RbBr	—129	CsBr	—208
RbI	—149	CsI	—252

а) В каждом случае сдвиг отсчитывается по отношению к насыщенному раствору хлорида.

[211] в связи с наблюдаемыми химическими сдвигами хлора, брома и йода у твердых галогенидов металлов.

Pb. Химические сдвиги резонанса Pb^{207} для ряда соединений свинца измеряли Пьетт и Уивер [335а]. Результаты приведены в табл. 74. Измерения производились при частоте 6,3208 Мгц ($H_0 = 7040$ гс). Резонанс металлического свинца (принятый за начало отсчета) наблюдался при наиболее слабом поле. У соединений свинца химические сдвиги очень велики, они достигают 1,4%. У ионных соединений, таких, как $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в растворе, резонанс сильно смещен в область более сильного поля, вследствие симметричного распределения заряда вокруг ионов свинца.

Таблица 74

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ Pb^{207} ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА [335а]

Соединение	δ , м. д.
Pb (металл)	0
PbO_2	6 250
PbO (желтый)	7 370
Pb (цирконат) (в твердом состоянии)	12 460
$\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (раствор)	12 540
PbSO_4 (в твердом состоянии)	14 700
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (в твердом состоянии)	14 540
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (раствор)	14 050
$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ (раствор)	14 050
PbO (в твердом состоянии) (красный)	11 180
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (в твердом состоянии)	12 300
PbCl_2 (в твердом состоянии)	12 300

У других соединений, связь в которых имеет частично ковалентный характер, сказывается влияние парамагнитного члена, и резонансные сигналы Pb^{207} наблюдаются при несколько более слабых полях. У PbO_2 , как у проводника, экранирование почти полностью обусловлено электронами проводимости. Это подтверждается сравнительно небольшим временем релаксации T_1 , наблюдаемым у этого соединения.

Se. Несколько измерений сигналов магнитного резонанса от селена Se^{77} , имеющего естественное содержание 7,5%, произвел Уалхли [452]. Измерения были проведены для жидкого H_2Se и для водных растворов H_2SeO_3 и H_2SeO_4 . Резонансный сигнал H_2Se оказался сдвинутым на ~ 1500 м. д. в область более сильного поля относительно резонансного сигнала водного раствора H_2SeO_3 .

Cu, Tl. Мак-Коннел и Уивер [276] наблюдали сигнал ядерного резонанса Cu^{63} для раствора меди в концентрированной соляной кислоте, содержащего как Cu_2Cl_2 , так и CuCl_2 . Было показано, что ширина линии довольно чувствительна к относительной концентрации двух указанных видов ионов и зависит от скорости процесса переноса электронов.



Таким образом, измерения ширины резонансных линий дают возможность оценить константу скорости этого процесса [276, 271].

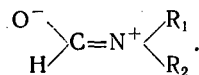
На примере ионов Tl^{3+} и Tl^+ таллиевых солей можно измерить химические сдвиги между сигналами ядерного резонанса ионов металлов в двух различных состояниях окисления. Гутковский и Мак-Гарви [168] наблюдали резонанс Tl^{205} у ацетата таллия I и нитрата таллия I (TlNO_3) и нитрата таллия III ($\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$) в водных растворах. Резонансный сигнал иона Tl^+ был сдвинут в область более сильного поля приблизительно на 1900 м. д. относительно резонансного сигнала от Tl^{3+} . Измеренный сдвиг более чем в 100 раз превышает величину сдвига, вычисленную при помощи формулы Лэмба для диамагнитного экранирования двух рассматриваемых ионов (раздел 7-1). По причине столь сильного расхождения эти ионы нельзя рассматривать как одноатомные. Необходимо учесть дополнительное экранирование, обусловленное гидратацией ионов или образованием комплексов. Такое объяснение подкрепляется тем, что резонанс ионов как одновалентного, так и трехвалентного таллия заметно зависит от степени разведения и от природы и концентрации присутствующих анионов [168].

Г Л А В А 13

ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ**13-1. ВВЕДЕНИЕ**

В главах 11 и 12 было показано, что экранирование ядер может зависеть от незначительных изменений окружения. Таким образом, следует ожидать, что ЯМР спектроскопия может внести значительный вклад в решение проблемы структурной изомерии, в том числе проблемы заторможенного вращения. Если барьер, тормозящий внутреннее вращение, очень высок (например, в *цис*- и *транс*-изомерах в соединениях с двойной связью), то вращательные изомеры обычно могут быть выделены, причем они имеют различные спектры ЯМР. В других случаях, если изомеры разделить невозможно, спектр магнитного резонанса может представлять собой наложение спектров изомеров, находящихся в равновесии.

Согласно Полингу [326], связь CN в амидах имеет двойной характер, что можно изобразить структурной формулой следующего вида:



Можно ожидать, что частично двойной характер связи придает такой системе плоскую конфигурацию и барьер заторможенного вращения будет достаточно высоким. Обычно, однако, он не столь высок, чтобы *цис*- и *транс*-изомеры можно было разделить физическими методами. Метод ЯМР дал некоторые интересные и полезные сведения об изомерах соединений этого типа. В некоторых соединениях взаимные превращения изомеров происходят достаточно медленно, что позволяет получить два отдельных спектра. Для этого необходимо, чтобы скорость взаимного превращения была меньше, чем химический сдвиг между сигналами от обоих изомеров (выраженный в герцах).

В этой главе будут обсуждены некоторые результаты, полученные методом ЯМР для соединений, изомерия которых обусловлена наличием двойной связи, частично двойным характером связи, заторможенным вращением вокруг простой связи и заторможенной инверсией у атома азота.

13-2. ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ СС

Высокий барьер для вращения вокруг двойной связи обуславливает у замещенных этиленов существование двух физически различных изомеров. Можно ожидать, что протоны этиленовых групп этих двух изомеров имеют различные константы экранирования. В разделе 11-3 уже рассматривались *цис*- и *транс*-изомеры этого типа у бутена-2 и пропенилбензола. Из табл. 34 (стр. 295) можно видеть, что этиленовые атомы водорода в *цис*-бутене-2 дают сигнал в области несколько более слабого поля, чем в *транс*-бутене-2. Сигнал этиленового атома водорода, ближайшего к бензольному кольцу, в *цис*-пропенилбензоле также смещен в сторону несколько более слабых полей по отношению к сигналу соответствующего атома водорода в *транс*-пропенилбензоле (табл. 33, стр. 292). В табл. 75 приведены некоторые другие химические сдвиги между протонами в *цис*- и *транс*-соединениях. Разница в химических сдвигах для стильбенов может быть

Таблица 75

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ^{а)} ЭТИЛЕНОВЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА
В *ЦИС*- И *ТРАНС*-ИЗОМЕРАХ (в м. д.)

Соединение	$\delta_{\text{транс}} - \delta_{\text{цис}}$	Вклад кольцевого б) тока
Бутен-2 (жидкость)	0,1	—0,5
1,2-Дихлорэтилен	0,05 ^{в)}	
Фумаровая и малеиновая кислоты	—0,5 ^{г)}	
Стильбены	—0,5 ^{в)}	

а) В необходимых случаях внесены поправки на объемную магнитную восприимчивость.
 б) Рассчитано в предположении, что *транс*-стильбен компланарен, и бензольные кольца *цис*-стильбена расположены перпендикулярно плоскости.
 в) Экстраполировано к бесконечному разбавлению в CCl₄.
 г) Экстраполировано к бесконечному разбавлению в диоксане.

обусловлена тем, что поля, индуцированные компланарными бензольными кольцами в *транс*-стильбене, создают большее смещение сигнала в сторону слабого поля, чем поля, индуцированные бензольными кольцами *цис*-стильбена, не лежащими в одной плоскости.

13-3. ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ В МОЛЕКУЛАХ С ЧАСТИЧНО ДВОЙНЫМ ХАРАКТЕРОМ СВЯЗИ

а. Амиды. Спектр протонного магнитного резонанса при 30 Мгц жидкого N,N-диметилформамида [330] при комнатной температуре (рис. 145) состоит из сигнала группы СН (химический сдвиг равен — 2,95 м. д. по отношению к воде) и двух сигналов от метильных групп, расстояние между которыми равно 6 гц. Два сигнала от групп СН₃ не могут быть компонентами спинового мультиплета, поскольку при 40 Мгц расстояние между этими сигналами увеличивается до 9 гц. Аналогичное расщепление наблюдается также и в N,N-диметилацетамиде. Химический сдвиг между метильными группами обусловлен различным окружением протонов этих групп в молекуле, имеющей плоскую конфигурацию [155, 160, 330]. Величина сдвига 6 гц означает, что

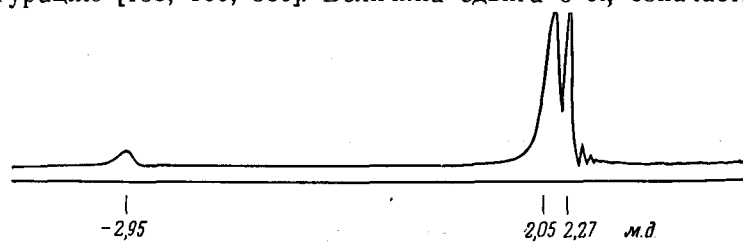


Рис. 145. Спектр протонного магнитного резонанса (при 30 Мгц) N,N-диметилформамида $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ по отношению к опорному сигналу воды (Филлипс [330]).

средняя скорость вращения вокруг связи C—N при комнатной температуре не превышает 36 сек⁻¹.

Гутовский, Мак-Колл и Сликтер [166], Гутовский и Сайка [172] и Гутовский и Холм [160] разработали основы количественного изучения скоростей заторможенного внутреннего вращения (раздел 10-2). На рис. 76 (стр. 273) показаны сигналы ЯМР протонов, обменивающихся между двумя состояниями А и В, когда их заселенности равны.

Если взаимное превращение изомеров рассматривать как процесс, протекающий с конечной скоростью, то температурную зависимость константы скорости превращения k можно выразить следующим образом [160]:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (13-1)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — высота потенциального барьера заторможенного внутреннего вращения. Из

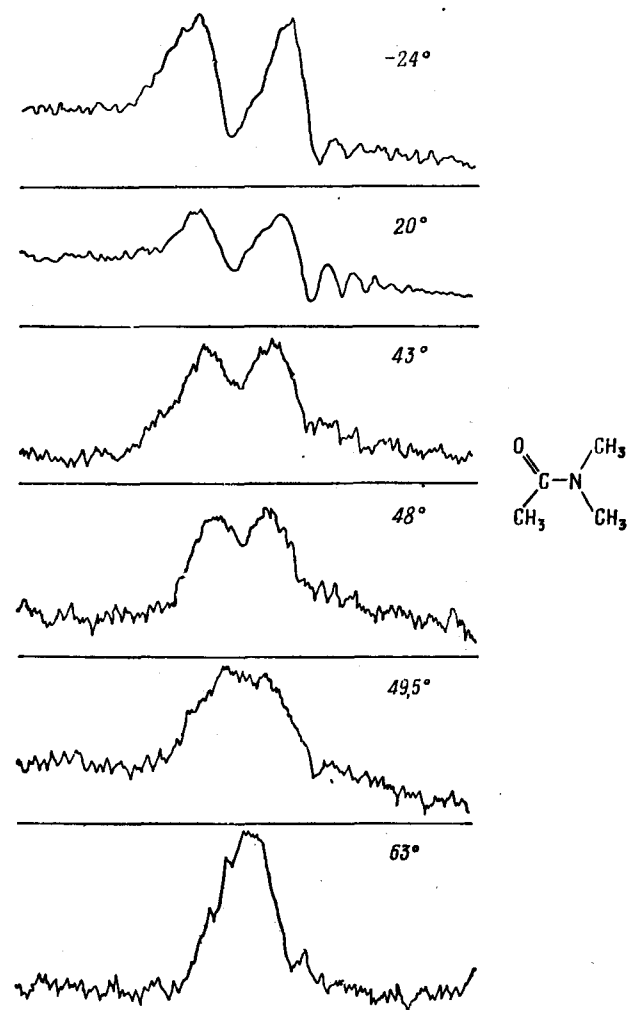


Рис. 146. Спектры протонного магнитного резонанса N-метильной группы N,N-диметилацетамида при нескольких температурах при 17,735 Мгц (Гутовский и Холм [160]).

формулы (10-26) следует, что константа скорости равна $\frac{1}{2\tau}$, поэтому выражение (13-1) можно переписать в виде:

$$\lg \frac{1}{2\pi(\nu_A - \nu_B)} = \lg \frac{k_0}{\pi(\nu_A - \nu_B)} - \frac{E_a}{2,3RT}. \quad (13-2)$$

Таким образом, определяя из спектра при различных температурах значения τ , по формуле (13-2) можно найти высоту потенциального барьера заторможенного вращения и предэкспоненциальный множитель k_0 . На рис. 146 показаны спектры N-метильной группы N,N-диметилацетамида при нескольких температурах; качественно они похожи на теоретические кривые, показанные на рис. 76. Для точного установления величины $2\pi\tau(\nu_A - \nu_B)$ нельзя пользоваться простым выражением (10-31), так как ширина резонансных линий и химический сдвиг $(\nu_A - \nu_B)$ — величины одного порядка.

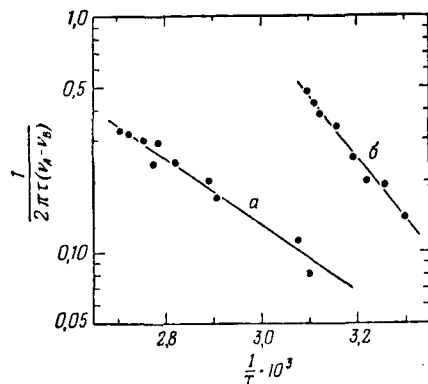


Рис. 147. Зависимость скорости взаимного превращения изомеров от температуры (Гутовский и Холм [160]).

а — N,N-диметилформамид; б — N,N-диметилацетамид.

Как было отмечено Гутовским и Холмом, можно полагать, что величина k_0 в выражении (13-1), представляющая собой частоту внутреннего вращения, в N,N-диметилацетамиде в 2 раза больше, чем в N,N-диметилформамиде. Однако наблюдаемое отношение этих величин равно приблизительно 10^4 . Подобные же эффекты [123] были обнаружены в реакциях *цис-транс*-изомеризации относительно двойных связей; то же самое относится к молекулам с частично двойным характером связи.

Спектры N-метилформамида и N-метилацетамида возникают, по-видимому, только от одного из двух возможных вращательных изомеров [330, 160]. Этот результат согласуется с данными инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния N-метилацетамида. Из этих спектров был сделан вывод [288],

что почти все молекулы находятся в конфигурации, отвечающей *транс*-расположению групп NH и C=O. Было бы трудно установить конфигурацию на основании спектров ЯМР, но, по-видимому, какую бы мы ни принимали конфигурацию у N-метилацетамида, она такая же, как и у N-метилформамида, поскольку положения N-метильных сигналов в поле для обоих соединений одинаковы. Спектры ЯМР N-метилформанилида и N-метилацетанилида также можно объяснить присутствием только одной изомерной формы а [160].

По аналогии с N,N-диметилформамидом можно ожидать, что два атома водорода, присоединенные к атому азота в самом формамиде, не эквивалентны. Вследствие квадратного расширения от взаимодействия с N^{14} , протонный спектр формамида (рис. 148, а) не может дать ответа на этот вопрос. Однако спектр, полученный Пьеттом, Райем и Оггом [335], в котором снято взаимодействие N^{14} с протонами путем наложения сильного высокочастотного поля с частотой, отвечающей резонансу N^{14} (рис. 148, б), выявляет неэквивалентность этих протонов. Если бы вращение вокруг связи CN было достаточно быстрым, то константы спин-спинового взаимодействия протонов H_2 и H_3 с протоном H_1 (см. рис. 148) были бы одинаковыми вследствие усреднения; протоны H_2 и H_3 также имели бы одинаковые усредненные константы экранирования. Тогда спектр соответствовал бы типу АВ₂. Однако наблюдаемый спектр (рис. 148, б) не соответствует этому типу. Его легко интерпретировать, однако, если принять, что имеются три неэквивалентных протона, что со-

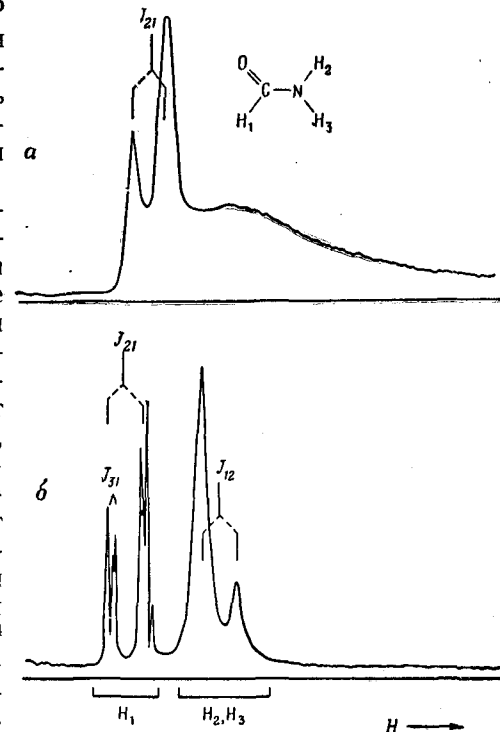
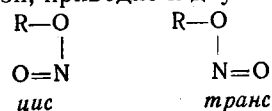


Рис. 148. Спектры протонного резонанса формамида (Пьетт, Рай и Огг [335]).

а — 40 МГц, протоны взаимодействуют с N^{14} ; б — двойной резонанс на частотах 40 МГц (H_1) и 2,8904 МГц (N^{14}).

ответствует заторможенному вращению вокруг связи CN. Квартет в области слабого поля возникает от протона H_1 , сигнал которого характеризуется большим дублетным расщеплением вследствие спин-спинового взаимодействия этого протона с протоном H_2 , находящимся в *транс*-положении по отношению к H_1 ($J_{12} = 13$ гц) и малым расщеплением вследствие взаимодействия с протоном H_3 , находящимся в *цис*-положении к H_1 ($J_{13} = 2,1$ гц). Это согласуется с большими величинами констант спин-спинового взаимодействия между *транс*-протонами по сравнению с *цис*-протонами, полученными из спектров соединений с двойной связью СС (раздел 11-3). Сигнал от протона H_2 характеризуется большим расщеплением вследствие взаимодействия с *транс*-протоном и накладывается на неразрешенный сигнал от протона H_3 .

6. Алкилнитриты. На существование *цис*- и *транс*-изомеров относительно простой связи NO в алкилнитритах впервые указал Тарт [438]. Он показал, что в инфракрасных спектрах алкилнитритов наблюдается дублетное расщепление частот валентных колебаний N=O и деформационных колебаний O=N—O. Вследствие мезомерии простая связь N—O обладает частично двойным характером. Результирующий барьер, тормозящий свободное вращение вокруг этой связи, приводит к двум плоским изомерам типа



Спектры протонного магнитного резонанса метил-, этил- и *n*-пропилнитритов при комнатной температуре не дают никаких доказательств присутствия обоих вращательных изомеров (рис. 149, а). Чтобы иметь возможность наблюдать спектры протонного резонанса отдельных изомеров, нужно уменьшить скорость взаимного превращения изомеров. Пьетт, Рай и Огг [334] достигли этого путем снижения температуры (рис. 149, б). На основании изучения зависимости спектра метилнитрита от разбавления им удалось исключить димеризацию, которая вызывает появление дополнительных сигналов.

Филлипс, Луни и Спейт [333] приписали триплет В наблюдаемый в области сильного поля при низкой температуре у *n*-пропилнитрита (рис. 149, б), группе CH_2 *транс*-формы на том основании, что почти в том же месте поля расположены сигналы групп OSCH_2 в спиртах и эфирах. Можно думать, что в *цис*-форме возмущающее влияние группы N=O приведет к смещению сигнала группы CH_2 . Поэтому триплет А, расположенный в области более слабого поля, был приписан *цис*-форме. Аналогичную интерпретацию дали Пьетт, Рай и Огг [334], аргументация кото-

рых основывалась на рассмотрении влияния водородной связи. Из данных об относительных интенсивностях сигналов Пьетт и соавторы пришли к заключению, что при -60° у метилнитрита более стабильна *транс*-форма, а у этил- и *n*-пропилнитритов — *цис*-форма. Полученные таким способом относительные количества *цис*- и *транс*-изомеров у этих и других алкилнитритов представлены в табл. 76. Преобладание *транс*-форм у молекул, содержащих изопропильную и третичную бутильную группы, можно объяснить стерическими факторами. Трудно понять,

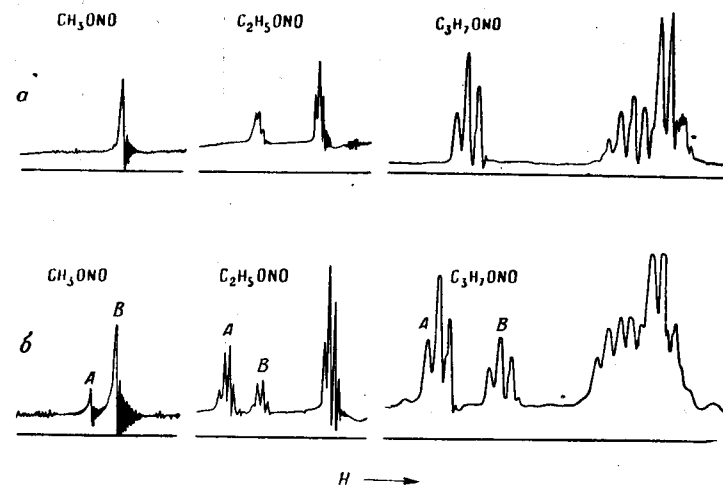


Рис. 149. Спектры протонного резонанса при 30 Мгц метил-, этил- и *n*-пропилнитритов (Пьетт, Рай и Огг [334]).
а — при 21° ; б — при -60° ; А — *цис*-форма; В — *транс*-форма.

однако, почему *транс*-форма более стабильна у метилнитрита. Приведенные в табл. 76 данные о соотношении *цис*- и *транс*-форм при двух температурах показывают, что относительные концентрации очень мало зависят от температуры. Температурную зависимость этого соотношения можно объяснить, предположив, что для всех нитритов средняя величина разности энергий изомеров составляет около 130 кал/моль. Следует отметить два противоречия между данными ЯМР и данными колебательных спектров. Основываясь на температурной зависимости дублетного расщепления в инфракрасных спектрах, Тарт [438] пришел к выводу, что в метилнитрите более стабильна *цис*-форма. Для других нитритов соотношения изомеров *цис/транс* по данным оптической плотности также находятся в плохом согласии с данными ЯМР [333].

Таблица 76

СООТНОШЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЦИС/ТРАНС У НЕКОТОРЫХ НИТРИТОВ

Соединение	Ссылка на литературу	Отношение <i>цис/транс</i> при	
		$\sim -60^\circ$	20°
Метилнитрит	334	0,3	
<i>n</i> -Пропилнитрит	333	1,8	1,7
Изобутилнитрит	333	2,3	2,2
1,4-Бутилендинитрит	333	1,6	1,2
Изоамилнитрит	333	1,7	1,3
Бензилнитрит	332	2,0	
Изопропилнитрит	333	0,1	0,1
<i>трет</i> -Бутилнитрит	332	0	

На рис. 150 показана температурная зависимость спектра протонного магнитного резонанса бензилнитрита, растворенного в CS_2 (Филлипс [332]). В спектре, снятом при 23° , линия $-2,12$ м. д. принадлежит протонам бензольного кольца, а линия $-0,3$ м. д. — протонам группы CH_2 . Последний сигнал уширяется при -45° и, наконец, при -90° превращается в два узких сигнала, химические сдвиги которых равны $-0,7$ и $0,3$ м. д. Сигнал, лежащий в области более слабого поля ($-0,7$ м. д.), относят к *цис*-форме, а сигнал $0,3$ м. д. — к *транс*-форме по аналогии с другими алкилнитритами. Единичный сигнал группы OSN_2 бензилнитрита при 23° представляет собой, конечно, среднее взвешенное из обеих проявляющихся при низкой температуре *цис*- и *транс*-форм, соответственно молярным долям обоих изомеров. Так, сигнал $-0,3$ м. д. в спектре, снятом при 23° , приближенно можно считать усредненным из сигналов $-0,7$ и $0,3$ м. д. при соотношении форм *цис/транс* 1,6 : 1. Температурная зависимость этого соотношения [332] в интервале от -60 до 23° дает для разности энергий двух изомеров величину около $0,3$ ккал/моль.

в. Альдоксимы. Оксимы альдегидов и несимметричных кетон могут существовать в *син*- и *анти*-формах:



Спектр магнитного резонанса пропиональдоксима [332] показан на рис. 151. Тонкую структуру сигналов групп CH_2 и CH_3 можно объяснить спин-спиновым взаимодействием между протонами

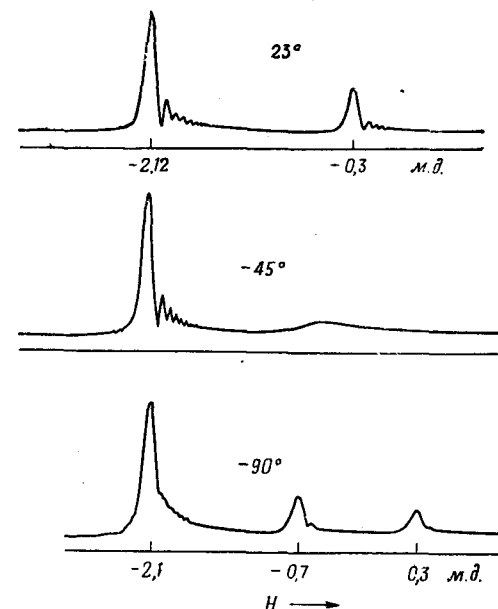
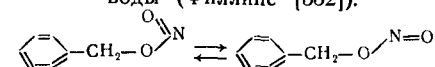


Рис. 150. Спектр протонного магнитного резонанса бензилнитрита при различных температурах по отношению к опорному сигналу воды (Филлипс [332]).



групп $=\text{CH}$, CH_2 и CH_3 . Сигнал группы $=\text{CH}$ состоит из двух триплетов одинаковой интенсивности, возникающих благодаря спин-спиновому взаимодействию с протонами группы CH_2 . По аналогии с нитритами сигнал, расположенный в области слабого

Таблица 77

СООТНОШЕНИЕ ИЗОМЕРОВ *СИН/АНТИ* У НЕКОТОРЫХ АЛЬДОКСИМОВ [332]

Альдоксим	Отношение изомеров <i>син/анти</i>	Альдоксим	Отношение изомеров <i>син/анти</i>
Ацетальдоксим . . .	0,6	Изобутиральдоксим	2,1
Пропиональдоксим . .	1,0	<i>n</i> -Гептальдоксим . . .	1,0

поля (химический сдвиг $-2,2$ м. д.), был отнесен к *син*-форме, а сигнал $-1,55$ м. д. — к *анти*-форме. Соотношения изомеров *син/анти* для некоторых альдоксимов, вычисленные из интенсивностей сигналов, даны в табл. 77. Такой порядок в соотношениях изомеров можно было бы предвидеть из стерических соображений.

г. Нитрозамины. Луни, Филлипс и Рейлли [259] обнаружили, что спектр протонного магнитного резонанса *N,N*-диметилнитрозамина при комнатной температуре состоит из двух пиков равной интенсивности, отстоящих один от другого на 26 гц при

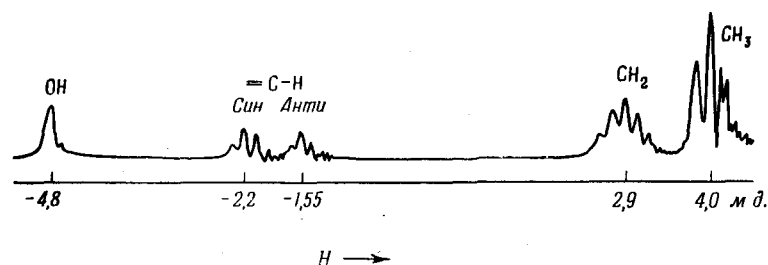
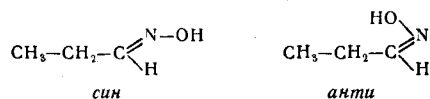
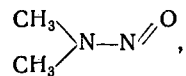


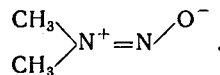
Рис. 151. Спектр протонного магнитного резонанса пропональд-оксима (при 40 Мгц) по отношению к опорному сигналу воды (Филлипс [332]).



фиксированной частоте радиочастотного поля 40 Мгц (рис. 152). Пики принадлежат метильным группам этой молекулы



которая имеет устойчивую плоскую форму, вследствие наложения структур типа



Так как в обоих неэквивалентных окружениях находится одно и то же число протонов и химические сдвиги велики по сравнению с шириной сигналов, то произведение времени жизни на химический сдвиг $2\pi\tau(\nu_A - \nu_B)$ определяется формулой (10-31). По

зависимости $\lg[1/2\pi\tau(\nu_A - \nu_B)]$ от $1/T$ для этой молекулы найдена высота барьера внутреннего вращения метильных групп вокруг связи NN, равная 23 ккал, и предэкспоненциальный множитель $k_0 = 0,7 \cdot 10^{13}$ сек $^{-1}$.

На рис. 153 показан спектр бензилметилнитрозамина при комнатной температуре [332]. Сигнал $-1,98$ м. д. принадлежит

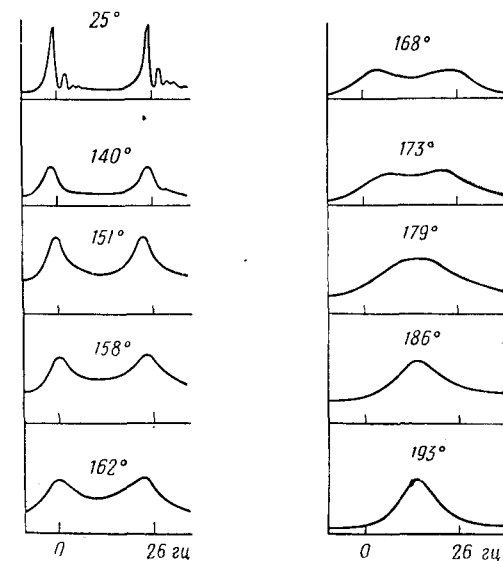
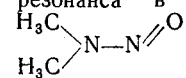


Рис. 152. Зависимость сигналов протонного резонанса в *N,N*-диметилнитрозамине от температуры (при 40 Мгц) (Луни, Филлипс и Рейлли [259]).



фенильным протонам обеих форм А и В. Сигналы, расположенные в области от 0 до $0,5$ м. д., принадлежат группам CH_2 , а сигналы, соответствующие наибольшим значениям напряженности, принадлежат группам CH_3 . По аналогии с алкилнитритами и альдоксимами сигнал группы CH_2 , расположенный в более слабом поле, отнесен к *цис*-форме. Поскольку в *транс*-форме группа CH_3 ближе к связи N=O , чем в *цис*-форме, следует ожидать появления сигнала от нее в области более слабого поля. Такая трактовка согласуется также с распределением интенсивностей сигналов в спектре; оба сильных сигнала относятся к одному изомеру, а два более слабых — к другому. Соотношение изомеров *цис/транс* при 23° равно $3,1$ и не изменяется

заметно в интервале температур от 0° до 125° [332]; это указывает на то, что разность энергий двух изомеров очень мала.

В спектре протонного магнитного резонанса бензилметилнитрозамина наблюдается только один сигнал метильной группы

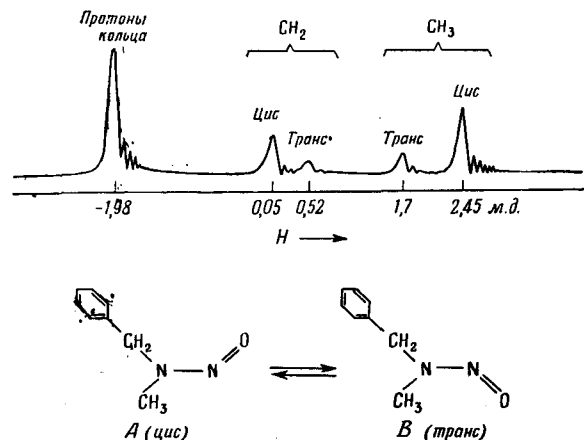


Рис. 153. Спектр протонного магнитного резонанса бензилметилнитрозамина (при 40 Мгц) по отношению к опорному сигналу воды (Филлипс [332]).

[332]. Этот факт был объяснен тем, что в этой молекуле из двух возможных изомеров присутствует только одна форма.

13-4. ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ ВОКРУГ ПРОСТОЙ СВЯЗИ

Заторможенное вращение вокруг простой связи в насыщенных соединениях исследовалось [288] при помощи ряда физических методов, включая инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния, микроволновую спектроскопию, дифракцию электронов и измерение дипольных моментов. В этих соединениях барьер внутреннего вращения обычно значительно ниже, чем в соединениях с двойным характером связи. Это означает, что взаимные превращения поворотных изомеров, находящихся в состоянии динамического равновесия, происходят обычно гораздо быстрее, вследствие чего значительно уменьшается возможность наблюдения химических сдвигов, соответствующих различным изомерам. Однако, снижая температуру, можно так понизить скорость взаимного превращения, что окажется возможным наблюдение спектра отдельных изомеров.

а. Классификация спектров. При классификации спектров ЯМР замещенных этанов необходимо учитывать следующие возможности [339]:

1. Разность энергий долгоживущих изомеров может быть настолько велика, что представлены только наиболее стабильные из них.

2. Смесь изомеров находится в равновесии, причем каждый из них живет достаточно долго и присутствует в большом количестве, вследствие чего дает свой собственный спектр ЯМР. В этом случае наблюдаемый спектр будет представлять собой наложение спектров отдельных изомеров.

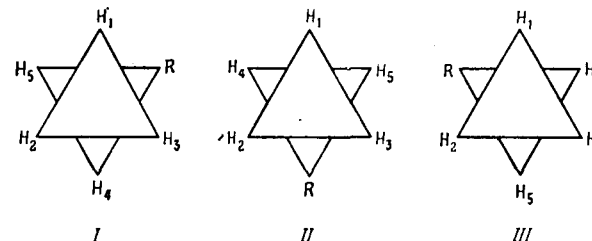


Рис. 154. Поворотные конфигурации молекулы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{R}$. H_1 , H_2 и H_3 — атомы водорода метильной группы, H_4 и H_5 — атомы водорода метиленовой группы.

3. Внутреннее вращение может происходить с достаточно большой скоростью, в результате чего эффективные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия усредняются.

Могут возникать и другие промежуточные случаи. Например, может происходить быстрое взаимное превращение двух изомеров, тогда как третий устойчив в течение более продолжительного времени.

Если вид спектра, соответствующий быстрому внутреннему вращению, отличается от вида спектра индивидуальных поворотных изомеров, то из спектра ЯМР можно приблизительно оценить нижний предел скорости вращения (если спектр соответствует типу 3), или его верхний предел (если спектр соответствует типу 1 или 2). Тогда возможно классифицировать спектры ЯМР замещенных этанов по признаку медленного (случай 1 и 2) или быстрого вращения (случай 3). В качестве примера рассмотрим спектр этильной группы в монозамещенных этанах $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{R}$. Не умаляя общности вывода, мы можем считать, что группа R в магнитном отношении неактивна. Эта молекула имеет три поворотных изомера, энергии и заселенности которых равны. Они изображены на рис. 154 в предположении, что «свернутые»

конфигурации более стабильны, чем «заслоненные» [288]. Если вращение медленное, то спектр протонного резонанса будет таким же, как и в случае одной структуры. Так, в форме I протон H_2 будет иметь константу экранирования, отличную от константы для протонов H_1 и H_3 , а протоны H_4 и H_5 будут иметь одинаковые константы экранирования. Следовательно, если химические сдвиги достаточно велики, то спектр должен показать три типа протонов (H_2 ; H_1 , H_3 ; H_4 , H_5), т. е. в системе обозначения гл. 6 спектр будет соответствовать типу AB_2X_2 . Так как константы спин-спинового взаимодействия могут сильно различаться, то в результате может получиться сложный спектр.

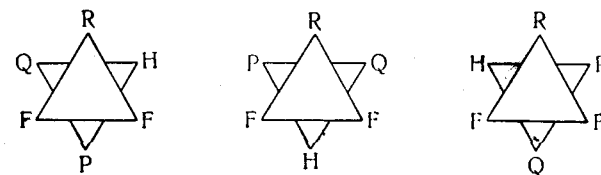
Если же вращение быстрое, то окружение любого данного протона усредняется по трем конфигурациям I, II и III, представленным с равными весами. В этом случае константы экранирования трех протонов H_1 , H_2 и H_3 становятся одинаковыми. Более того, усредненные константы спин-спинового взаимодействия между любым протоном группы CH_3 (например H_1) и обоими протонами группы CH_2 будут равны, т. е. $J_{H_1H_2} = J_{H_1H_3}$ (в среднем). Это можно легко увидеть, если для удобства обозначить константу спин-спинового взаимодействия между двумя протонами *транс*-конфигурации (т. е. с азимутальным углом 180°) через J_T , а между двумя протонами, для которых азимутальный угол 60° , через J_G . Величины $J_{H_1H_2}$ и $J_{H_1H_3}$, усредненные по конфигурациям I, II, III, равны соответственно

$$J_{H_1H_2} = \frac{1}{3}(J_T + J_G + J_G),$$

$$J_{H_1H_3} = \frac{1}{3}(J_G + J_G + J_T) \quad (13-3)$$

и, следовательно, равны между собой. Таким образом, для случая быстрого вращения получается спектр типа A_2B_3 , причем все константы спин-спинового взаимодействия АВ равны. Если химический сдвиг между протонами групп CH_3 и CH_2 достаточно велик, то спектр состоит из триплета и квартета с отношением интенсивностей 1:2:1 и 1:3:3:1 соответственно (см. рис. 38, стр. 122). Если химический сдвиг и константы спин-спинового взаимодействия — величины одного порядка, то спектр более сложен, но все же относится к типу A_2B_3 . Таким образом, вид спектра протонного резонанса молекулы CH_3CH_2R и его анализ дают возможность получить некоторую качественную информацию о скорости внутреннего вращения. Все спектры, наблюдаемые у монозамещенных этанов, можно объяснить быстрым внутренним вращением, причем константа спин-спинового взаимодействия составляет около 7 гц (Глик и Ботнер-Бай [143]). До сих пор еще не было получено ни одного спектра, указывающего на наличие медленного вращения.

Дрисдейл и Филлипс [125] впервые применили метод ЯМР для исследования заторможенного вращения в замещенных этанах. Они обнаружили, что спектр резонанса фтора у соединений типа $CF_2R-CHPQ$ состоит из двух квартетов, а спектр протонного резонанса — из одного квартета. Полный спектр соответствует типу АВХ, причем неэквивалентными являются ядра фтора. Если бы они были эквивалентны, то спектр соответствовал бы типу A_2X , и сигнал резонанса фтора представлял бы собой дублет. Даже при высоких температурах, вплоть до 200° , при которых внутреннее вращение быстрое, картина спектра по-прежнему относится к типу АВХ. Нэйр и Робертс [299] отметили, что атомы фтора в трех поворотных изомерах



неэквивалентны даже после усреднения, так что спектр типа АВХ получается и при быстром внутреннем вращении. В условиях медленного внутреннего вращения три физически различных изомера могут иметь разные заселенности, и тогда спектр должен представлять собой наложение трех спектров типа АВХ.

Аналогичным образом можно трактовать спектры ЯМР других типов замещенных этанов. Предсказанные типы спектров для быстрого и медленного вращения систематизированы и сведены в таблицу (табл. 78). Форма спектра, наблюдаемая в действительности, может непосредственно свидетельствовать о наличии или отсутствии быстрого вращения только в том случае, если спектр, предсказанный для быстрого вращения, отличается от спектра, соответствующего любому из индивидуальных изомеров. Таблица составлена для спектров протонного резонанса, но совершенно очевидно, что аналогичные заключения применимы и к другим ядрам, в частности к фтору.

Удачный пример быстрого вращения в дизамещенных этанах получили Попл, Шнейдер и Бернстейн [342] для 1-хлор-2-бромэтана (раздел 6-7). Как можно видеть из рис. 155, спектр его должен был бы состоять из наложения спектров типа A_2B_2 (*транс*-изомер) и ABCD (*гош*-изомер), если бы оба изомера были в достаточных концентрациях и вращение было достаточно медленным. Из спектроскопических данных [23, 466] известно, что разность энергий других изомеров в жидкости

Таблица 78

СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО РЕЗОНАНСА ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНОВ [339]

Соединение а)	Форма спектра	
	при медленном вращении	при быстром вращении
$\text{CH}_3\text{—CH}_2'\text{R}$	AB_2C_2	A_2B_3 (все $J_{\text{HH}'}$ равны)
$\text{CH}_3\text{—CH}'\text{RR}$	ABC_2	AB_3 (все $J_{\text{HH}'}$ равны)
$\text{CH}_3\text{—CH}'\text{RS}$	ABCD	AB_3 (все $J_{\text{HH}'}$ равны)
$\text{CH}_2\text{R—CH}_2\text{R}$	A_4 (транс) и A_2B_2 (гош)	A_4
$\text{CH}_2\text{R—CH}_2'\text{S}$	A_2B_2 (транс) и ABCD (гош)	A_2B_2 (все $J_{\text{HH}'}$ различны)
$\text{CH}_3\text{—CRRR}$	A_3	A_3
$\text{CH}_3\text{—CRRS}$	AB_2	A_3
$\text{CH}_3\text{—CPQR}$	ABC	A_3
$\text{CH}_2\text{R—GHSS}$	AB_2 и ABC	AB_2
$\text{CH}_2\text{R—CHPS}$	Три ABC	ABC
$\text{CH}_2\text{R—CSSS}$	A_2	A_2
$\text{CH}_2\text{R—CSSP}$	A_2 и AB	A_2
$\text{CH}_2\text{R—CSPQ}$	Три AB	AB
CHRR—CHRR	Два A_2	A_2
CHRR—CHSS	Два AB	AB
CHRR—CHPS	Три AB	AB
CHRS—CHRS (мезо)	A_2 и AB	A_2
CHRS—CHRS (dl)	Три A_2	A_2
CHPQ—CHRS	Шесть AB	Два AB (смесь двух изомеров)

а) Р, Q, R и S — заместители, которые не показывают никакого спин-спинового взаимодействия с протонами.

примерно равна 440 кал/моль, причем более стабильна транс-форма, вследствие чего бoльцмановское распределение изомеров при обычной температуре соответствует двум транс- и одной гош-форме. Наблюдаемый спектр симметричен (рис. 60), и, следовательно, объяснить его можно, только считая, что это спектр типа A_2B_2 , предсказанный для случая быстрого вращения. Анализ такого спектра (см. раздел 6-7) для средних значений двух различающихся констант спин-спинового взаимодействия дает

$J = \frac{1}{2}(J_{\text{H}_1\text{H}_2} + J_{\text{H}_1\text{H}_3})$ и $J' = \frac{1}{2}(J_{\text{H}_1\text{H}_2} + J_{\text{H}_2\text{H}_3})$. Из этих величин можно оценить значения констант спин-спинового взаимодействия транс-формы J_T и гош-формы J_G (определение J_T и J_G дано выше при обсуждении спектра этильной группы). Если концентрацию транс-изомера I обозначить через p (рис. 155), то концентрации каждой из форм II и III равны $\frac{1}{2}(1-p)$. Из

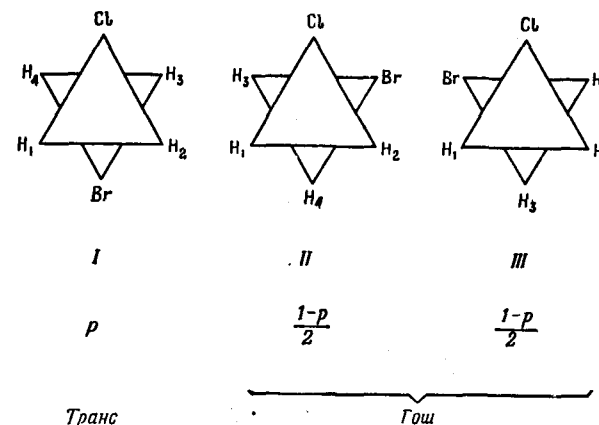


Рис. 155. Поворотные изомеры 1-хлор-2-бромэтана и их относительные веса.

рисунка очевидно, что среднее из J_{23} и J_{14} по всем конфигурациям равно

$$J = pJ_G + \frac{1}{2}(1-p)(J_T + J_G) \quad (13-4)$$

Аналогично, среднее из J_{13} и J_{24} равно

$$J' = pJ_T + (1-p)J_G \quad (13-5)$$

Этот результат для средних значений констант спин-спинового взаимодействия получили независимо Грехэм и Уо [147]. Пользуясь значениями 6 и 9 гц для величин J и J' соответственно при обычной температуре (раздел 6-7) и приблизительным значением $p = \frac{2}{3}$ (соответствующим разности энергий изомеров), находим $J_G = 5$ и $J_T = 11$ гц. Подставляя эти значения в выражение (13-3), оцениваем среднюю константу спин-спинового взаимодействия в соединениях $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ в 7 гц, что находится в согласии с наблюдаемыми величинами [143]. В разделе (14-4) будет показано, что в шестичленных кольцах константы спин-спинового взаимодействия для транс-положений примерно в 2-3 раза больше, чем константы для экваториальных (гош) положений, вследствие чего можно исключить другой вариант с $J = 9$ и $J' = 6$ гц, поскольку в нем получается $J_T < J_G$. Аналогич-

ные спектры 1,2-замещенных этанов получили и независимо интерпретировали Шулеры и Крофорд [422] и Грехэм и Уо [147].

6. Зависимость спектров от температуры. Из табл. 78 можно видеть, что в некоторых случаях единичное измерение спектра ядерного резонанса в замещенных этанах не позволяет сделать надежного выбора между медленным и быстрым вращением. Важные дополнительные данные может дать исследование изменения спектра с температурой. Так, если вращение быстрое, то химический сдвиг усредняется по трем конфигурациям:

$$\delta = p_1 \delta_1 + p_2 \delta_2 + p_3 \delta_3, \quad (13-6)$$

где p_1, p_2, p_3 — удельные заселенности. Если энергии изомеров различны, то отношение $p_1 : p_2 : p_3$ равно

$$p_1 : p_2 : p_3 = a_1 \exp(-E_1/kT) : a_2 \exp(-E_2/kT) : a_3 \exp(-E_3/kT), \quad (13-7)$$

где a_1, a_2, a_3 в общем случае различны для каждого изомера и очень мало зависят от температуры. Константы спин-спинового взаимодействия следует усреднять аналогичным образом.

Если наблюдаемые химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия зависят от температуры, то это указывает на быстрое вращение. Однако, если вид спектра не зависит от температуры (и молекула такова, что форма ее спектра при наличии вращения совпадает со спектром одного из изомеров), то имеются три основные возможности:

1. Почти все молекулы имеют одну и ту же изомерную форму; вращение очень сильно заторможено.

2. Молекулы могут вращаться быстро, но различия в энергиях изомерных форм столь велики, что доля одного из изомеров p_1, p_2 или p_3 много больше, чем двух других.

3. Разности энергии всех изомеров могут быть малы, вследствие чего относительные заселенности не будут зависеть от температуры.

В некоторых замещенных этанах измерены зависимости спектров от температуры. Дрисдейл и Филлипс [125] исследовали спектр резонанса фтора в $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHClC}_6\text{H}_5$ при 30 Мгц в интервале от 0° до 200° (рис. 156). Спектр характерен для типа АВХ и зависит от температуры, указывая тем самым, что происходит быстрое вращение. Спектр при 20° представляет собой по существу квартет АВ, каждая компонента которого расщеплена, вследствие взаимодействия с протоном. Пользуясь значением константы спин-спинового взаимодействия FF, определенной по этому спектру, можно приблизительно вычислить химический сдвиг между двумя атомами фтора. Получаются

значения 101, 90 и 46 гц при температурах 0, 20 и 200 соответственно. Как и следовало ожидать, химический сдвиг уменьшается с ростом температуры.

Нэйр и Робертс [299] измерили спектры резонанса фтора в $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CBBr}_2\text{Cl}$ (I) и $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CBBr}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (II) в растворе CS_2 в большом интервале температур. Вплоть до -30° наблюдается только один сигнал. Однако при -80° соединение I замерзает в виде смеси (1,4:1) симметричного изомера (идентифицируемого по его единичной линии) и двух изомеров *d* и *l* (идентифицируемых по квартету). В соединении II симметричный изомер

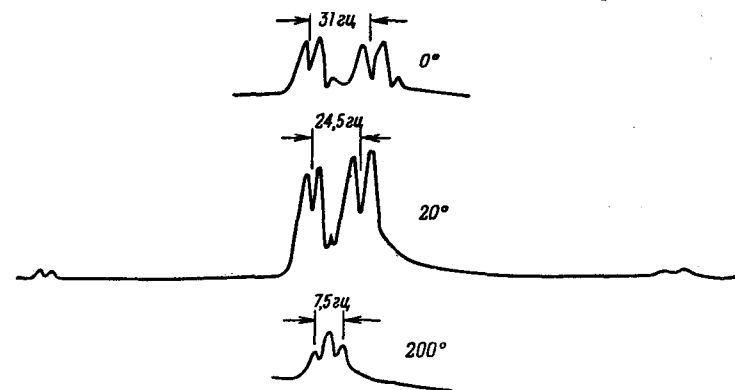


Рис. 156. Спектр резонанса F^{19} молекулы $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHClC}_6\text{H}_5$ (при 30 Мгц). При 0° и 200° показана только центральная пара сильных дублетных сигналов (Дрисдейл и Филлипс [125]).

при -80° имеет концентрацию порядка 10%. Другой спектр такого же типа (рис. 157) принадлежит $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CBBr}_2\text{CN}$ в хлороформе; спектр был измерен при различных температурах Филлипсом [332]. При 23° спектр соответствует быстрому вращению и относится к типу A_2 . При -98° вращение медленное, наблюдаются квартет от *d* и *l*-форм (432, 272, -272 , -432 гц) и единственный сигнал (-78 гц) от симметричного изомера. При -98° концентрация симметричного изомера достигает примерно 22%. Переход от быстрого к медленному вращению происходит приблизительно при -70° .

Грехэм и Уо [147] исследовали спектр протонного резонанса 1,2-дибром-1,1-дифторэтана в интервале температур от -54° до 104° . Вследствие быстрого вращение, спектр соответствует типу A_2X_2 , в данном случае это квартет протонных сигналов с близкорасположенными центральными компонентами. Было обнаружено, что расстояние между последними уменьшается с повышением температуры.

Спектры молекулы $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CBr}(\text{CN})\text{CH}_3$ при различных температурах были получены Филлипсом [332] (рис. 158). Эта молекула относится к типу $\text{CF}_2\text{R}-\text{CPQS}$. Как можно видеть из табл. 78, ее спектр должен состоять из трех спектров типа АВ в случае медленного вращения и одного спектра

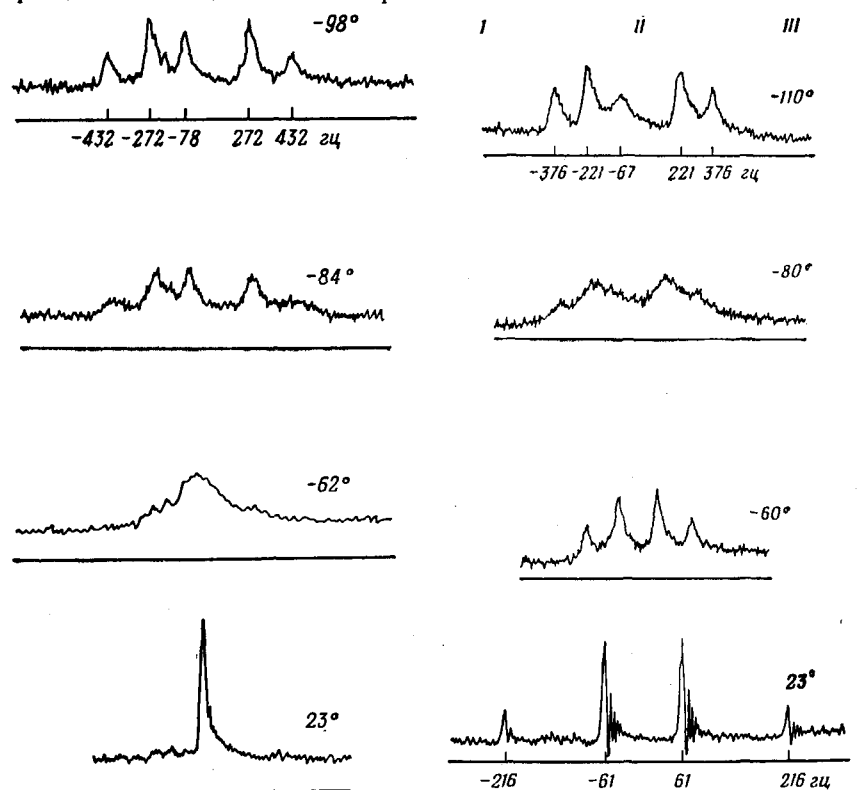


Рис. 157. Спектр резонанса F^{19} молекулы $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CBr}_2\text{CN}$, снятый в растворе хлороформа (при 40 Мгц) (Филлипс [332]).

Рис. 158. Зависимость спектра резонанса фтора молекулы $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CBr}(\text{CN})(\text{CH}_3)$ от температуры (при 40 Мгц). В верхней части рисунка показаны поворотные изомеры (Филлипс [332]).

типа АВ в случае быстрого вращения. Спектр при 23° соответствует четырем линиям, характерным для спектра типа АВ, ожидаемым для случая быстрого вращения. Между -60° и -100° ,

по-видимому, происходит «вымораживание» по крайней мере одного из изомеров, а возможно, и всех трех. Филлипс подробно исследовал зависимость химического сдвига (полученного при анализе спектра АВ, состоящего из четырех линий) от температуры; результаты приведены на рис. 159. Химический сдвиг при комнатной температуре равен 220 гц и с повышением температуры уменьшается, асимптотически приближаясь к значению 120 гц. Сходным образом происходит плавное увеличение сдвига до значения 291 гц при понижении температуры до -50° . Однако между -60° и -100° происходит быстрое увеличение химического сдвига от 302 до 576 гц, что соответствует «вымораживанию» одного или всех изомеров. По наблюдаемой зависимости химического сдвига от температуры была оценена величина разности энергий изомера II или III и изомера I; она равна приблизительно 700 кал/моль [332].

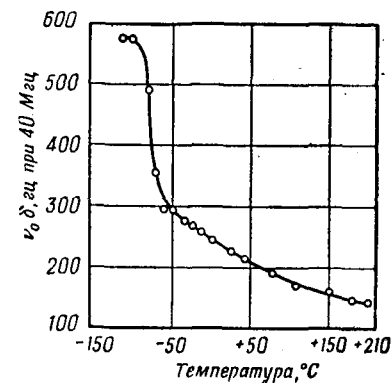


Рис. 159. Температурная зависимость химического сдвига между сигналами атомов фтора в молекуле $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CBr}(\text{CN})(\text{CH}_3)$. При температурах ниже 40° применялись растворы в CHCl_3 (Филлипс [332]).

13-5. ЗАТОРМОЖЕННАЯ ИНВЕРСИЯ У АТОМА АЗОТА

Циклические имины. Большая скорость инверсии молекулы аммиака [189] сильно уменьшается при замещении атомов водорода тяжелыми группами. Соответствующим образом можно ожидать, что замещенные этиленимины также имеют структурные изомеры вследствие заторможенной инверсии у атома N; однако успешное разделение таких молекул на стабильные оптически активные антиподы пока еще не достигнуто. Спектры ЯМР N-этилэтиленимина (I) и N-этилалленимина (II), полученные Боттини и Робертсом [73] (рис. 160), показывают, что скорость инверсии в этих соединениях при обычной температуре слишком велика, чтобы можно было успешно разделить их на оптические антиподы. Соединение I при обычной температуре показывает характеристические линии этильных групп и два слабонерасщепленных триплета. Согласно Боттини и Робертсу [73], линии этих триплетов, указанные вертикальными

стрелками на рис. 160, обусловлены двумя группами кольцевых протонов, одна из которых находится в *цис*-, а другая в *транс*-положении по отношению к этильной группе, присоединенной к пирамидальному атому азота. Расстояние между ними равно 27 гц при 40 Мгц , откуда следует, что среднее время жизни

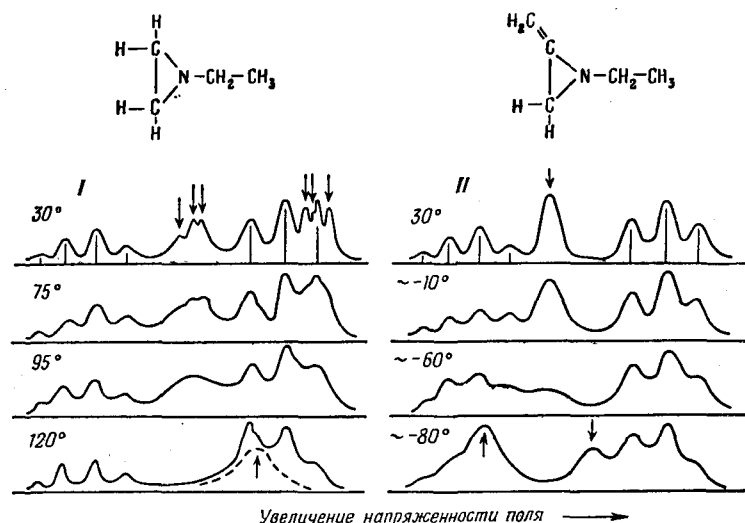


Рис. 160. Спектры протонного магнитного резонанса N-этилэтиленимина (I) и N-этилалленимина (II) (при 40 Мгц). Вертикальными линиями отмечены характеристические линии этильной группы, а вертикальными стрелками — линии кольцевых протонов; сигналы протонов метиленовой группы при двойной связи в соединении II, не изменяющиеся с температурой, находятся вне шкалы слева. (Боттини и Робертс [73]).

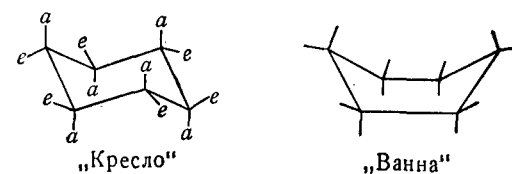
такой молекулы перед тем, как происходит инверсия по отношению к атому азота, порядка 0,01 сек . При нагревании I до 120—130° кольцевые водороды становятся неразличимыми в отношении расположения их относительно этильной группы, и наблюдается только один сигнал в области более сильного поля (см. пунктирные линии на рис. 160). Это означает, что инверсия происходит значительно чаще, чем 27 раз в секунду. Подобная картина наблюдается и у II: при —80° наблюдаются два сигнала, соответствующих *цис*- и *транс*-атомам водорода; при 30° наблюдается только один сигнал. Расстояние между сигналами от кольцевых водородов при —80° равно около 30 гц при 40 Мгц , что соответствует скорости инверсии около 200 раз в секунду.

ГЛАВА 14

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

14-1. ВВЕДЕНИЕ

Понятие «конформация» ввел Хейуэрт [185] для обозначения различных пространственных расположений атомов в классической органической структуре (конфигурации). Различные расположения атомов создаются исключительно вращением вокруг связей без разрыва каких-либо связей. Классический пример — конформации «кресло» и «ванна» у циклогексана.



В форме «кресла» циклогексана шесть связей CH направлены к периферии молекулы; они называются экваториальными связями. На рисунке они обозначены буквой *e*. Шесть остальных связей, чередуясь, направляются три вверх, а другие три вниз, приблизительно параллельно оси симметрии. Они называются аксиальными связями и обозначены на рисунке буквой *a*. Еще один пример двух конформаций обнаружен у формы «кресла» кольцевой системы моносахаридов. Ривс [377] обозначил их через C1 и 1C.



Различие между этими двумя конформациями заключается в том, что все экваториальные и аксиальные положения в конформации C1 становятся соответственно аксиальными и экваториальными в конформации 1C. Циклогексан в форме «кресла» имеет две конформации, соответствующие формам C1 и 1C показанного выше циклического эфира; между собой они разли-

чаются тем, что положения *a* и *e* становятся соответственно *e* и *a*. Из соображений симметрии следует, что циклогексан в форме «кресла» имеет шесть одинаковых атомов водорода, присоединенных к кольцу экваториальными связями СН, и шесть одинаковых атомов водорода, присоединенных аксиальными связями СН. Возможно, что локальные магнитные поля у таких аксиальных и экваториальных протонов различны, вследствие чего наблюдается химический сдвиг между аксиальными и экваториальными атомами водорода. Однако в случае циклогексана, в котором превращение одной конформации в другую происходит быстро, экваториальные и аксиальные протоны находятся в усредненном локальном поле, и наблюдается только один сигнал. Для этого необходимо, чтобы скорость, с которой происходит превращение одной конформации в другую, была больше, чем обратная величина разности химических сдвигов аксиальных и экваториальных водородов (измеренная в герцах). Эта скорость инверсии зависит от высоты потенциального барьера, который необходимо преодолеть, когда одна конформация превращается в другую. Было показано, что замещение водорода атомами большего размера или группами может привести к значительному уменьшению скорости инверсии [203]. Часто встречается только одна конформация, потому что другая энергетически относительно неустойчива. Из рассмотрения [219, 112] взаимодействий между непосредственно не связанными атомами в различных конформациях, следует, что экваториально замещенные соединения в форме «кресла» более стабильны, чем аксиально замещенные соединения; это обусловлено главным образом тем, что между аксиальными заместителями в положениях 1, 3, 5 существует сильное отталкивание. Обстоятельные обзоры вопроса о конформациях в кольцевых системах читатель найдет в работах Бартона [30], Хасселя [182], Клайна [219] и Дабена и Пицера [112].

В этой главе мы будем иметь дело со спектрами ЯМР конформаций соединений, имеющих одно или два шестичленных кольца в форме «кресла», причем обычно будем рассматривать молекулы, для которых существует только одна конформация. Было исследовано несколько систем, которые содержали большие концентрации обеих конформаций, находящихся в динамическом равновесии. Никаких измерений форм «ванна» не было проделано, и фактически имеется очень мало доказательств того, что они существуют в сколько-нибудь заметной степени в насыщенных шестичленных кольцах (см. Рафаэл [369]). Однако дипольный момент циклогексан-1,4-диона, в котором заместители невелики, наводит на мысль о том, что форма «ванна» может присутствовать в количестве до 10% [238].

14-2. ИЗОМЕРЫ ЗАМЕЩЕННОГО СИММЕТРИЧНОГО ТРИОКСАНА

Были получены два изомера треххлористого аналога паральдегида с точками плавления 116° и 152° [89]. Исследование инфракрасных спектров, спектров протонного резонанса и дипольных моментов, проведенное Новаком и Уолли [302], показало, что оба изомера существуют в форме «кресла». На рис. 161 показаны спектры протонного магнитного резонанса этих соединений в CCl_4 . Изомер, плавящийся при 152°, несомненно имеет три экваториально расположенные группы CCl_3 , так как спектр состоит только из одного сигнала, соответствующего трем эквивалентным аксиальным атомам водорода. Другое возможное расположение с тремя аксиальными группами CCl_3 исключается на том основании, что в этом случае между ними возникло бы большое отталкивание. Спектр изомера с точкой плавления 116° имеет два сигнала с относительными интенсивностями 1:2. Этот тип спектра соответствует конфигурации, имеющей два экваториальных и один аксиальный заместитель CCl_3 , так как при этом имеется два эквивалентных аксиальных атома и один экваториальный атом водорода. Эти протоны находятся, очевидно, так далеко один от другого, что спин-спиновое взаимодействие между ними ничтожно мало. Конфигурацию с двумя аксиальными и одной экваториальной группой CCl_3 , которая также приведет к спектру, состоящему из двух сигналов с отношением интенсивностей 1:2, можно исключить по причине большого отталкивания между двумя аксиальными группами CCl_3 в положениях 1, 3. Наблюдаемый химический сдвиг между аксиальными и экваториальными водородами трудно объяснить изменениями в электронной плотности у протонов. Скорее всего он обусловлен магнитным

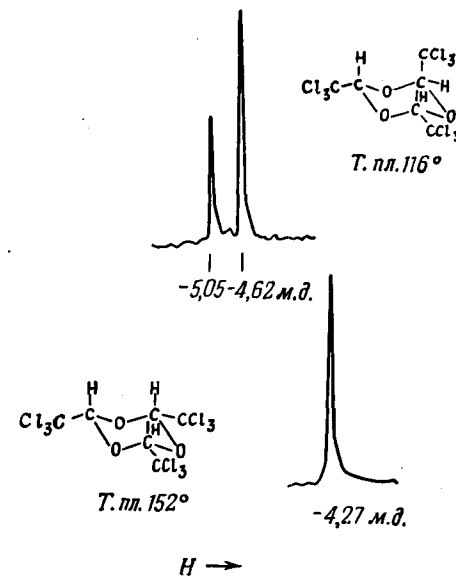


Рис. 161. Спектры протонного магнитного резонанса (при 40 Мгц) замещенных изомерных триоксанов в CCl_4 . Эта-лонное соединение — циклогексан, запаянный в капиллярную трубку.

Рис. 161. Спектры протонного магнитного резонанса (при 40 Мгц) замещенных изомерных триоксанов в CCl_4 . Эта-лонное соединение — циклогексан, запаянный в капиллярную трубку.

влиянием других атомов в молекуле. В частности, небольшие поля, обусловленные анизотропией соседних групп (раздел 7-5), могут оказаться различными для этих двух положений атомов водорода. Другая возможность заключается в том, что химический сдвиг может быть обусловлен небольшим кольцевым током (раздел 7-5).

14.3. ЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНЫ

Изомерные 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексаны. Гексахлорциклогексаны дают интересную серию изомеров, строение и спектры протонного магнитного резонанса которых находятся во взаимно однозначном соответствии [242]. Спектры изомеров α , β , γ , δ и ϵ , показанные на рис. 162, были получены в растворе диоксана.

В β -изомере все атомы хлора являются экваториальными заместителями. Другая конформация, в которой все шесть атомов хлора аксиальные, обладала бы столь большой энергией напряжения вследствие отталкивания между аксиально расположенными заместителями 1, 3, 5, что по энергетическим причинам она была бы крайне неустойчива. Шесть эквивалентных аксиальных атомов водорода в этой молекуле дают один сигнал, химический сдвиг которого равен $-0,63$ м. д. В δ -изомере имеется один атом хлора в аксиальном положении и пять атомов хлора в экваториальном положении. Как и выше, конформацию с пятью атомами хлора в аксиальном положении и одним атомом хлора в экваториальном положении мы не будем принимать во внимание также по энергетическим соображениям. Спектр δ -изомера точно такой, какой следовало ожидать от пяти эквивалентных аксиальных атомов водорода и одного экваториального атома водорода; именно, спектр состоит из двух сигналов с отношением интенсивностей 1 : 5. Интересно отметить, что аксиальные атомы водорода в β - и δ -изомерах дают сигналы, занимающие почти одинаковые положения в поле. В ϵ -изомере имеются два аксиальных атома хлора в положениях 1,4 и четыре экваториальных атома хлора. Как и выше, конформация с четырьмя аксиальными атомами хлора и двумя экваториальными атомами хлора в положениях 1,4 невозможна вследствие стерических препятствий, возникающих между двумя аксиальными заместителями в положениях 3 и 5. Спектр, состоящий из двух линий с отношением интенсивностей 2 : 4, находится в соответствии со структурой ϵ -изомера. Как в δ -, так и в ϵ -изомере сигнал от экваториальных атомов водорода располагается в области меньших значений напряженности, чем сигнал от

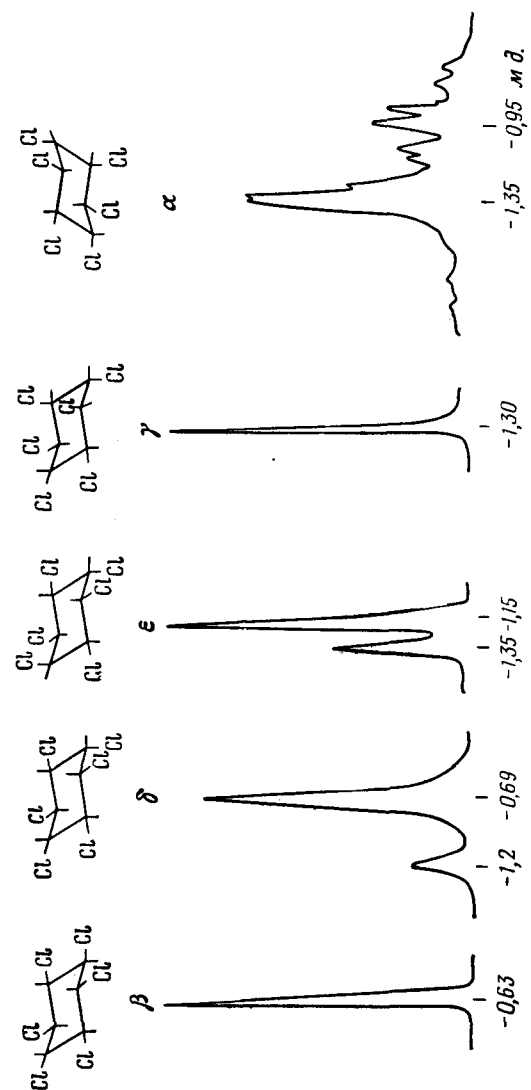


Рис. 162. Спектры протонного резонанса 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексанов (при 40 Мгц) в растворе диоксана, который служил также внутренним эталоном (Лембэ, Калниг, Бернштейн и Шнейдер [242]).

аксиальных атомов водорода. Заметим, однако, что химический сдвиг для аксиальных атомов водорода в ϵ -изомере не больше, чем для аксиальных атомов водорода в β - и δ -изомерах.

Известно [447], что у γ -изомера три атома хлора являются аксиальными заместителями в положениях 1, 2, 6, а три других — экваториальными заместителями в положениях 3, 4, 5. По аналогии со спектрами β -, δ -, и ϵ -изомеров можно было бы ожидать появления двух сигналов равной интенсивности, соответствующих трем аксиальным и трем экваториальным атомам водорода. Однако другая конформация этого изомера имеет аксиальные заместители в положениях 3, 4, 5 и три экваториальных заместителя в положениях 1, 2, 6. Таким образом, обе конформации обладают строго одинаковыми пространственными конфигурациями и равными энергиями. Это приводит к тому, что наблюдаемый спектр ЯМР соответствует спектру эквимолярной смеси двух конформаций, которые взаимно превращаются с достаточно большой скоростью. В результате наблюдается только один усредненный сигнал от аксиальных и экваториальных атомов водорода.

Спектр α -изомера отличается от других в двух отношениях. Во-первых, это единственный из спектров этих изомеров, в котором проявляется мультиплетность линий вследствие спин-спинового взаимодействия. Во-вторых, при аксиальном расположении атомов хлора у атомов углерода 1 и 2 и экваториальном — у атомов углерода 3, 4, 5, 6 можно ожидать, что будут наблюдаться две линии с отношением интенсивностей 2:4. По аналогии с β -, δ - и ϵ -изомерами можно думать, что сигнал от четырех аксиальных атомов водорода будет располагаться в области больших значений напряженности, чем сигнал от двух экваториальных атомов водорода. Вследствие того, что анализ наблюдаемого спектра провести не удалось, нельзя было отнести химические сдвиги к определенным группам (т. е. выяснить происхождение сигналов). Так как этот изомер отличается по строению от других только наличием аксиальных заместителей у атомов углерода 1 и 2, то трудно понять, почему у него должен быть такой отличающийся от других изомеров спектр.

Маловероятно, чтобы химический сдвиг между аксиальными и экваториальными протонами, найденный в спектрах этих изомеров, можно было объяснить влиянием анизотропии, обусловленной соседними атомами хлора [уравнение (7-26)]. Согласно расчету Мак-Коннелла [269], этот вклад составляет около 0,3 м. д., если атом хлора связан с тем же самым атомом углерода, что и атом водорода. Но магнитные окружения у аксиальных и экваториальных протонов различаются в этих изомерах только вследствие различия в положениях атомов хлора у дру-

гих атомов углерода. Вклад, обусловленный этими удаленными атомами хлора, слишком мал, чтобы им можно было объяснить химические сдвиги, наблюдаемые в этих спектрах.

Сигнал в области слабого поля от экваториальных протонов во всех насыщенных шестичленных кольцах, по-видимому, может быть частично обусловлен кольцевым током в скелете (раздел 7-5). Для того чтобы разность химических сдвигов аксиальных и экваториальных протонов составляла 0,5 м. д., этот ток должен быть равен приблизительно $1/3$ тока в бензоле.

Диметоксициклогексилацетаты. Из протонных спектров шестичленных циклов, существующих в форме «кресла», мы видели, что сигналы от экваториальных и аксиальных протонов появляются при различных значениях напряженности внешнего поля, причем сигнал от экваториального протона расположен в области меньших значений напряженности. Из спектров можно получить другие ценные сведения относительно ориентации заместителей (аксиальных или экваториальных), указывающие, что константы спин-спинового взаимодействия между протонами в аксиально-аксиальной ориентации aa значительно больше, чем в аксиально-экваториальной ae или экваториально-экваториальной ee ориентациях. (В этих молекулах не следует делать различия между J_{ae} и J_{ee} .) Относительные величины J_{aa} и J_{ae} или J_{ee} можно оценить из спектра 1,2-хлорбромэтана, из которого следует, что *транс*-константа спин-спинового взаимодействия, соответствующая J_{aa} , примерно в два раза больше *гош*-константы спин-спинового взаимодействия, соответствующей J_{ae} или J_{ee} (раздел 13-4). Соответствующие константы спин-спинового взаимодействия в шестичленных кольцах (геометрия которых аналогична геометрии замещенных этанов) были получены из спектров молекул, конфигурации которых показаны на рис. 163. Их конфигурации были установлены химическими методами [243].

В конфигурации I три аксиальных атома водорода находятся в положениях 2, 1, 6, тогда как в конфигурации II — 2a, 1a, 6e. Сигналы, соответствующие наименьшим значениям напряженности, как в спектре I, так и II (рис. 163), можно сразу отнести к атому водорода H₁. В изомере I протоны H₁, H₂ и H₆ образуют группировку приблизительно типа AX₂, так как сигналы от H₂ и H₆ смещены примерно на 60 *гц* в сторону более сильного поля от триплета H₁. По расстоянию между сигналами в этом триплете получаем $J_{1a2a} = J_{1a6a} = 9,2$ *гц*. Другие особенности в спектре I указаны на рисунке, причем сигнал, соответствующий наибольшему значению напряженности, обусловлен тремя группами CH₂, находящимися в положениях 3, 4, 5.

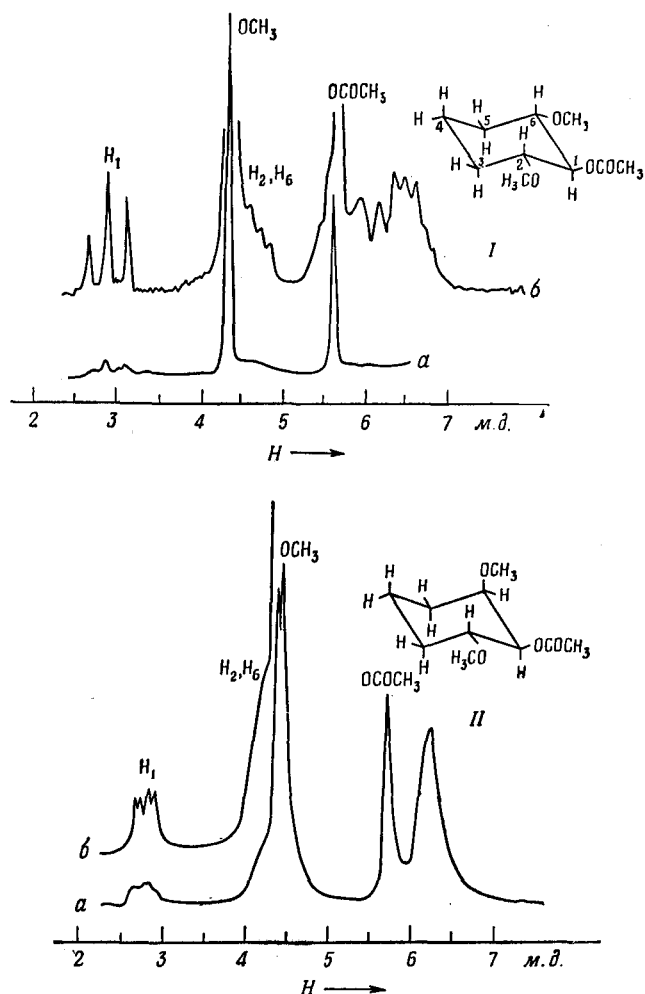


Рис. 163. Спектры протонного магнитного резонанса диметоксикиклогексилацетата (при 40 Мгц) при малом усилении (а) и при большом усилении (б) приемника, снятые в растворе хлороформа, который служил также внутренним эталоном (Лемьё, Калниг, Бернштейн и Шнейдер [242]).

В конфигурации II протоны H₁, H₂ и H₆ образуют группировку типа АВХ, так как в отличие от конфигурации I H₂ и H₆ теперь не эквивалентны. По расстоянию между сигналами в квартете Х (сигнал от H₁) найдена аксиально-аксиальная константа спин-спинового взаимодействия J_{1a2a} , равная приблизительно 6,5 гц, и аксиально-экваториальная константа J_{1a6e} , равная приблизительно 2,4 гц. Другие особенности в спектре II охарактеризованы на рис. 163. Интересно отметить, что неэквивалентные группы CH₃O имеют различные химические сдвиги.

Гексаацетаты миоинозитола и левого инозитола. Спектры и строение двух ацетилированных инозитолов [241] показаны на рис. 164, а и 164, б. Вследствие большого размера заместителей

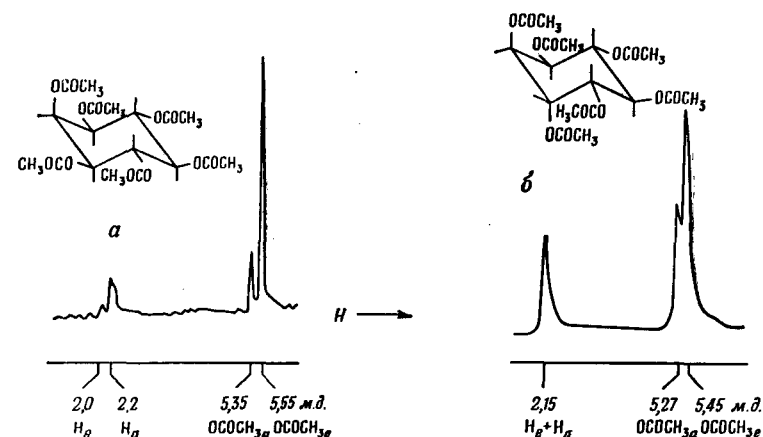


Рис. 164. Спектры протонного магнитного резонанса (при 40 Мгц) гексаацетатов миоинозитола (а) и левого инозитола (б) в растворе хлороформа, который служил также внутренним эталоном (Лемьё, Калниг, Бернштейн и Шнейдер [241]).

и неустойчивости соединения с диаксиальными заместителями 1,3, следует принимать во внимание только конформации, показанные на рис. 164. Интересно, что мио-изомер, имеющий пять экваториальных групп ОСОСН₃ и одну аксиальную группу ОСОСН₃, дает два протонных сигнала от групп СН₃, входящих в состав ОСОСН₃, с соотношением интенсивностей 1:5. Левый изомер также имеет два сигнала с соотношением интенсивностей 2:4, соответствующих двум аксиальным и четырем экваториальным группам ОСОСН₃. Сигналы кольцевых протонов, принадлежащие пяти аксиальным и одному экваториальному водороду в мио-изомере, образуют спектр, аналогичный спектру

δ -изомера гексахлорциклогексана (стр. 464), в котором отношение интенсивностей также равно 1:5, причем сигнал от экваториального атома водорода расположен в области более слабого поля, чем сигнал, принадлежащий пяти аксиальным атомам водорода. Расстояние между этими сигналами, равное 0,2 м. д. (рис. 164), представляет собой, по-видимому, химический сдвиг между аксиальным и экваториальным протонами, а не расстояние между компонентами спин-спинового мультиплета, ибо, как было показано выше, константа спин-спинового взаимодействия ae значительно меньше 8 $гц$ (8 $гц$ составляют 0,2 м. д. при 40 $Мгц$).

14.4. АЦЕТИЛИРОВАННЫЕ САХАРА

Были измерены спектры протонного магнитного резонанса некоторых анамерных пентаацетатов в растворе хлороформа [243]. Анамеры различаются только по характеру замещения у углерода 1 (экваториальное или аксиальное; нумерацию см. на рис. 165). Пентаацетаты различаются между собой расположением заместителей $OSOCH_3$, которые могут находиться в различных аксиальных или экваториальных положениях, но во всех соединениях заместителем при C_5 является группа $-CH_2-OSOCH_3$ в экваториальном положении. Спектры двух из этих соединений показаны на рис. 165. Можно ожидать, что в пентаацетате β -D-глюкопиранозы сигнал от анамерного атома водорода H_{1a} будет расположен в области наиболее слабого поля, потому что атом водорода связан с атомом углерода, к которому присоединены два кислородных атома. Кроме того, сигнал должен быть дублетным с довольно большим расщеплением, вследствие аксиально-аксиального спин-спинового взаимодействия с H_{2a} . По спектру найдена величина J_{1a2a} , равная 8 $гц$. Такое отнесение сигналов подтверждается исследованием спектра того же соединения, дейтерированного в положение 1a; в этом спектре сигнал вблизи 1,75 м. д. отсутствует. Интенсивности сигналов, расположенных в областях спектра 1,7; 2,4; 3,4 м. д., относятся как 1:3:3. Сигналы от других атомов водорода можно отнести следующим образом: почти эквивалентные протоны 2a, 3a и 4a дают сигналы в области 2,4 м. д., в то время как группа CH_2 и протон 5a дают сигналы в области 3,4 м. д., пять экваториальных групп $OSOCH_3$ дают один сигнал, принадлежащий пяти эквивалентным группам CH_3 .

Замещение водорода H_{1e} на дейтерий подтвердило, что в анамере упомянутого выше соединения, именно, в пентаацетате α -D-глюкопиранозы, сигнал, расположенный в спектре в

области слабого поля, представляет собой сигнал, соответствующий наименьшему значению напряженности (рис. 165). Так как в этом соединении спин-спиновое взаимодействие этого протона представляет собой взаимодействие ea , то в спектре будет наблюдаться небольшое дублетное расщепление, вызванное взаимодействием с H_{2a} . Измеренная константа спин-спинового взаимодействия J_{1e2a} равна 3,5 $гц$. Следует отметить также, что химический сдвиг H_{1e} примерно на 0,44 м. д. меньше (т. е. сигнал

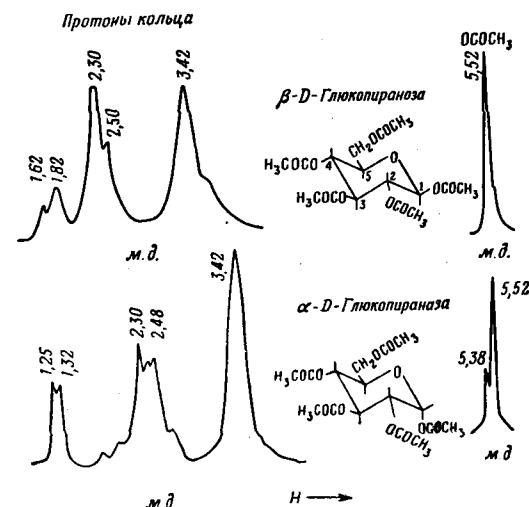


Рис. 165. Спектры протонного магнитного резонанса некоторых пентаацетатов сахаров (при 40 $Мгц$) в растворе хлороформа, который служил также внутренним эталоном (Лемье, Калниг, Бернштейн и Шнейдер [241]).

находится в области более слабого поля) химического сдвига протона H_{1a} в β -анамере. Это снова согласуется с тем, что сигналы от экваториальных атомов водорода этих соединений вообще располагаются в области более слабых полей, как и во всех других кольцевых системах, исследованных до сих пор. Исключение составляет левый инозитол. Атомы H_{2a} , H_{3a} и H_{4a} дают сигнал с химическим сдвигом 2,4 м. д., а группа CH_2 и атом H_{5a} — 3,4 м. д. Имеются два сигнала групп CH_3 с отношением интенсивностей примерно 4:1, принадлежащие четырем экваториальным группам $OSOCH_3$ и одной аксиальной группе $OSOCH_3$.

Хорошо взаимосогласующиеся отнесения сигналов в спектрах, изображенных на рис. 165, и в спектрах некоторых других

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОНОВ КОЛЬЦА В
 (в м. д. по отношению к

 НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛИРОВАННЫХ САХАРАХ
 внутреннему эталону CHCl_3)

Соединение	Про					
	1a	1e	2a	2e	3a	3e
Пентаацеты						
β -D-Глюкопираноза . .	1,72		2,40		2,30	
α -D-Глюкопираноза . .		1,28	2,45		2,30	
β -D-Галактопираноза . .	1,80		2,35		2,3	
α -D-Галактопираноза . .		1,18	2,25		2,3	
β -D-Маннопираноза . .	1,60			~ 2,15	2,4	
α -D-Маннопираноза . .		1,30		~ 2,0	2,12	
β -D-Аллопираноза . . .	1,50		~ 2,5			1,81
Тетраацетаты:						
β -D-Ксилопираноза . .	1,88		2,60		2,60	
α -D-Ксилопираноза . .		1,24	2,4		2,4	
α -L-Арабинопираноза . .	1,83		~ 2,3		~ 2,3	
β -L-Арабинопираноза . .		1,14	2,05		2,05	
β -D-Рибопираноза . . .	1,55		2,45			2,1
α -D-Рибопираноза . . .		1,49	2,37			2,0
α -D-Ликсопираноза ^{б)} .		1,59		2,33	2,33	

а) Числа в круглых скобках указывают относительные интенсивности сигналов.

б) Две конформации этой молекулы обладают приблизительно равной энергией, так что двух конформаций.

тон				Боковая цепь у C_5	Сигналы CH_3 групп OCH_2CH_3 ^{а)}		Константы спин-спино- вого взаимодействия, ²⁴
4a	4e	5a	5e	CH_2	аксиальные	экваториаль- ные	
2,30		3,42		3,42		5,52	$J_{1a2a} = 8$
2,30		3,42		3,42	5,37 (1)	5,52 (4)	$J_{1e2a} = 3,2$
	~ 2,1	3,42		3,42	~ 5,26 (1)	~ 5,40 (4)	$J_{1a2a} = 6$
	~ 2,1	3,42		3,42	5,37 (2)	5,58 (3)	$J_{1e2a} < 3$
~ 2,4		3,45		3,45	~ 5,40 (1)	~ 5,52 (5)	$J_{1a2e} < 3$
2,12		3,25		3,25	5,30 (2)	~ 5,42 (3)	$J_{1e2e} < 3$
2,5		3,30		3,30	~ 5,45 (1)	~ 5,50 (4)	$J = 8$
							$J_{3e4a} \approx 2,5$
2,60		~ 4,13	~ 3,53			5,47	$J_{1a2a} = 6$
							$J_{5a5e} = 12$
							$J_{5a4a} = 8$
							$J_{5e4a} = 3,2$
2,4		~ 3,6			5,36 (1)	5,50 (3)	$J_{1e2a} = 3$
	2,3	~ 3,6			5,5—5,6	5,5—5,6	$J_{1a2a} \approx 8$
	2,05	~ 3,52			5,22 (2)	5,35 (2)	$J_{1e2a} < 3$
2,45		~ 3,52			5,40 (1)	5,46 (3)	$J_{1a2a} = 5$
							$J_{3e4a} \approx 3$
2,37		~ 3,65			5,38 (2)	5,48 (2)	$J_{1e2a} = 2$
							$J_{3e4a} = 3$
2,33			3,73		5,40 (2)	5,48 (2)	$J_{1e2e} = 3$

такой вид спектра, вероятно, представляет собой результат быстрого взаимного превращения

пентаацетатов сахаров приведены в табл. 79. Там, где это возможно, были оценены константы спин-спинового взаимодействия. Применяемый в некоторых случаях символ «<» следует понимать так, что оцененная величина J меньше, чем наблюдаемая ширина сигнала; последняя берется как полуширина линии. Как можно видеть из табл. 79, сигналы CH_3 от групп OSOCN_3 находятся почти в однозначном соответствии с числом

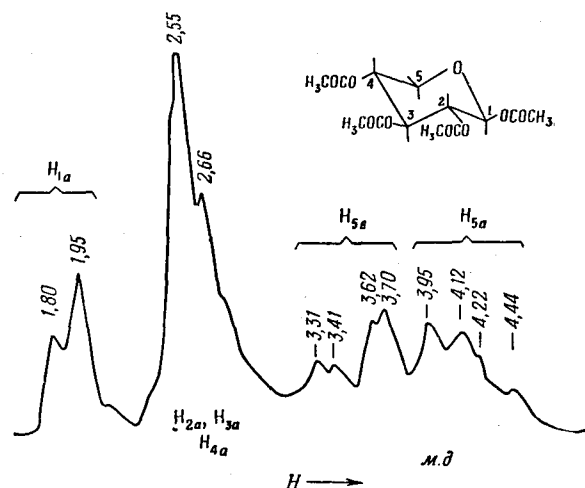


Рис. 166. Спектр протонного резонанса (при 40 Мгц) тетраацетата β -D-ксилопиранозы в растворе хлорформа, который служил также внутренним эталоном (Лемье, Калниг, Бернштейн и Шнейдер [242]).

аксиальных и экваториальных групп OSOCN_3 . Ясно видно также, что можно легко различать α - и β -анамеры по химическому сдвигу сигнала, расположенного в области наиболее слабого поля. Это представляет значительный интерес, так как до сих пор эти анамеры определяли только на основании правила изворращения (см. Хадсон [199]).

В табл. 79 приведены также измеренные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для некоторых тетраацетатов сахаров. Положение сигнала в области наиболее слабого поля ясно показывает, имеем ли мы дело с α - или β -анамером. Исключение составляют ацетилированные рибозы. Число и относительные интенсивности сигналов CH_3 групп OSOCN_3 в большинстве случаев указывают относительное количество экваториальных и аксиальных заместителей OSOCN_3 . Особенно интересен спектр тетраацетата β -D-ксилопиранозы, показанный на рис. 166. Сигнал в области слабых полей принадлежит про-

тону H_{1a} ; он представляет собой дублет вследствие спин-спинового взаимодействия с протоном H_{2a} . Как и в приведенном выше случае, для такого взаимодействия aa константа спин-спинового взаимодействия J_{1a2a} довольно велика и равна 6,0 гц. Два квартета в области от 3,3 до 4,4 м.д. очень похожи на картину спектра, получаемую для соединений типа АВХ (рис. 51, стр. 172), причем на квартет Х налагаются сигналы от H_{2a} и H_{3a} , расположенные в области около 2,6 м.д. Это согласуется с отношением интенсивностей 1:3:1:1, наблюдаемым при переходе от сигнала кольцевых водородов, соответствующего наименьшим значениям напряженности, к сигналу, соответствующему наибольшему значению напряженности. Анализ спектра из восьми линий (раздел 6-6) дает для химического сдвига между протонами H_{5e} и H_{5a} значение 24 гц. Соответствующие значения констант спин-спинового взаимодействия равны:

$$J_{5a5e} = 12,0 \text{ гц}, \quad J_{5a4a} = 8,0 \text{ гц}, \\ J_{5e4a} = 3,2 \text{ гц}.$$

Проведенный анализ показывает, что в квартете от протона H_{4a} расщепление во внешних дублетах равно 3,5 гц, а внутренняя пара линий расщеплена на 4,2 гц. Таким образом, полный квартет, который распространяется на 0,28 м.д., может располагаться под линией вблизи 2,6 м.д. Снова экваториальный атом водорода дает сигнал в области более слабого поля, чем аксиальный атом водорода, присоединенный к C_5 , а константа спин-спинового взаимодействия aa значительно больше, чем константа спин-спинового взаимодействия ea . Кроме того, константа спин-спинового взаимодействия J_{5a5e} между аксиальным и экваториальными протонами, расположенными у того же углеродного атома, равна 12,0 гц, что можно сравнить с величиной 12,4 гц, найденной для метана Гутовским, Мейером и

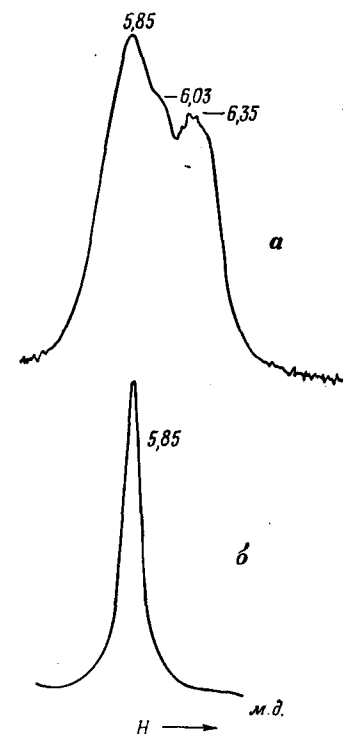


Рис. 167. Спектры протонного резонанса *транс*-(а) и *цис*-декалина (б) (при 40 Мгц). Спектры измерены по отношению к опорному сигналу внешнего эталона — хлористого метилена.

Мак-Клюром [170] (при применении CH_3D). Из спектра анамера этого соединения (тетраацетата α -D-ксилопиранозы) следует, что разность химических сдвигов атомов водорода при C_1 между анамерами равна около 0,6 м. д. (т. е. это разница между химическими сдвигами экваториального и аксиального атомов водорода, присоединенных к C_1 (табл. 79).

Обзор констант спин-спинового взаимодействия на основании табл. 79 показывает, что константы aa изменяются от 5 до 8 гц с средним значением 7 гц , в то время как константы спин-спинового взаимодействия ae , ea и ee (по-видимому, они не отличаются одна от другой) изменяются от 2 до 3,5 гц при среднем значении около 3 гц . Эти величины можно сравнить со значениями констант спин-спинового взаимодействия 9,4 гц для aa и 2,7 гц для ae и ee , полученными Коэном, Шеппардом и Тернером [95] из спектра диоксана, содержащего C^{13} (раздел 6-9).

14-5. ЦИС- И ТРАНС-ДЕКАЛИН

Некоторый интерес представляют довольно разные спектры протонного магнитного резонанса *цис*- и *транс*-декалина (рис. 167). Поскольку *транс*-конфигурация жесткая, различие между химическими сдвигами аксиальных и экваториальных протонов может привести к широкому сигналу. В то же время в *цис*-декалине одно из колец отклонено от плоскости другого (оба все же существуют в форме «кресла»), причем установлено [112], что эта конфигурация гибкая и способна к внутреннему вращению вокруг связей $\text{C}-\text{C}$. Если это превращение из одной конформации в другую происходит достаточно быстро, то химические сдвиги аксиальных и экваториальных протонов будут усредняться (так же, как, например, в циклогексане) и будет наблюдаться более узкий сигнал.

ГЛАВА 15

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

15-1. СДВИГ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Возможность применения метода протонного резонанса к изучению водородной связи выявилась после того, как Арнольд и Паккард [22] заметили, что химический сдвиг протонного резонанса группы OH этанола зависит от температуры. При том разрешении аппаратуры, при котором проводился эксперимент, авторы не наблюдали никакой зависимости от температуры химических сдвигов протонных сигналов от групп CH_2 и CH_3 . Химический сдвиг протонного сигнала группы OH , измеренный по отношению к сигналу группы CH_2 как функция температуры, показан на рис. 168. Согласно этим данным, повышение температуры от 160° до 350° К вызывает смещение протонного сигнала группы OH приблизительно на 1,6 м. д. по направлению к сигналу группы CH_2 , т. е. в сторону более сильного поля. Кроме того, было замечено, что разбавление спирта растворителями оказывает такое же действие, как и повышение температуры. Так, в 10%-ном растворе этанола в четыреххлористом углероде химический сдвиг между сигналами групп OH и CH_2 почти такой же, как и в чистом этаноле при температуре его кипения.

Объяснение этих данных предложили Лиддел и Рэмзи [247]. Существование температурной зависимости химического сдвига резонансного сигнала можно понять, если молекула имеет набор различных состояний, энергии которых различаются на величину порядка kT . Так как молекулы спирта образуют водородные связи, осуществляемые водородами групп OH , то магнитное экранирование протона этой группы будет различным в ассоциированном и неассоциированном состояниях. Если время корреляции, связанное с временами жизни обоих состояний, достаточно мало (менее 1 мсек), то протонный резонанс будет наблюдаться при частоте, соответствующей экранированию, среднему для обоих состояний. Так как при изменении температуры изменяются заселенности ассоциированного и неассоциированного состояний, то частота, при которой наблюдается резонанс, будет зависеть от температуры. Разбавление рас-

творителем, поскольку оно также вызывает диссоциацию водородных связей, будет оказывать действие, эквивалентное повышению температуры*.

Дальнейшие исследования, изложенные в следующих разделах, показали, что зависимость химических сдвигов протонного сигнала от температуры и разбавления — общее явление для систем с водородными связями. Протонный магнитный резонанс практически стал ценным новым методом изучения водородной связи и других взаимодействий между молекулами.

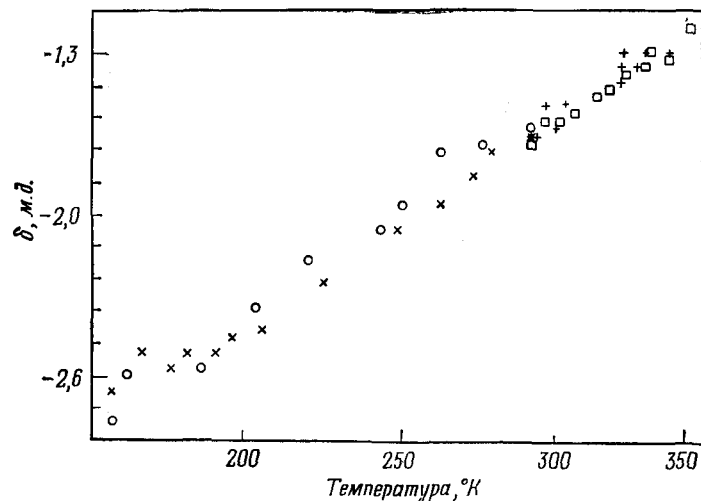


Рис. 168. Температурная зависимость химического сдвига сигнала группы ОН этанола, измеренного по отношению к сигналу группы CH_3 (при 7600 гс). Разные значки обозначают результаты, полученные в разных сериях опытов (Арнольд и Паккард [22]).

Этот метод довольно чувствителен, и при современной технике эксперимента дает возможность обнаруживать даже относительно слабые взаимодействия. В некоторых случаях удается наблюдать в молекуле сдвиги для других протонов, которые удалены от центра взаимодействия несколькими связями. Оказалось, что этот метод превосходит по чувствительности измерения сдвигов частот в инфракрасных спектрах. Для некоторых слабых взаимодействий или слабых водородных связей

* Для более подробного ознакомления с общими вопросами водородной связи отсылаем читателя к книге Пиментеля и Мак-Клеллана «Водородная связь» [335 в]. (Книга переводится в Издательстве иностранной литературы. — Прим. ред.)

сдвиги частот в инфракрасных спектрах иногда нельзя обнаружить, хотя в этих случаях предпочтительнее сравнивать по чувствительности метод ЯМР с измерениями интенсивностей полос [200].

Для более сильных водородных связей сведения, получаемые из данных о протонном резонансе, в значительной степени дополняют данные, полученные из инфракрасных спектров поглощения. Однако, проводя дальнейшее сравнение, отметим интересную простоту спектров ЯМР у большого числа интересных нас молекул, а также простоту в проведении измерений сдвигов протонного резонанса. Благодаря наличию временной шкалы при измерениях ЯМР иногда можно получить время жизни состояния с водородной связью или указать его границы.

При применении метода протонного резонанса к исследованиям межмолекулярных взаимодействий нас интересуют химические сдвиги для протона, когда молекулы находятся в ассоциированном и неассоциированном состояниях. Разность значений этих двух сдвигов (которая на самом деле представляет собой «сдвиг» химического сдвига) можно назвать сдвигом, обусловленным ассоциацией, или «сдвигом от водородной связи». Поскольку в настоящей главе рассматривается только ассоциация водородными связями, то этим выражением мы будем всюду пользоваться и применять его только к сдвигам сигнала атома водорода, непосредственно принимающего участие в образовании водородной связи. Выражение «сдвиг от водородной связи», строго говоря, относится к максимальному сдвигу протонного сигнала *полностью* ассоциированному состоянию по отношению к неассоциированному; иногда мы будем пользоваться этим выражением в применении к не максимальным значениям сдвига.

15-2. НЕКОТОРЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СДВИГОВ ОТ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Практически химический сдвиг сигнала атома водорода молекулы в неассоциированном состоянии можно получить либо путем последовательного разбавления вещества инертным растворителем и экстраполяции данных к бесконечному разбавлению, либо непосредственным измерением, когда вещество находится в газообразном состоянии при температурах, достаточно высоких, чтобы обеспечить полную диссоциацию. Строго говоря, чистая водородная связь может осуществляться только в кристаллическом твердом теле. Поскольку, однако, методику высокого разрешения спектров ЯМР нельзя применять к твердым телам, ближайшим практически достижимым приближением к этому состоянию является жидкость при температуре

чуть выше точки плавления. Однако для некоторых целей измерялся химический сдвиг жидкости при комнатной температуре.

Существование сдвигов от водородной связи в аммиаке и воде было впервые показано Оггом [303, 305], который измерил протонные сдвиги в этих соединениях в жидком и газообразном состояниях. В спектрах обоих соединений протонный сигнал для газообразного состояния появлялся в области гораздо более сильных полей. Сдвиги, обусловленные водородными связями, для серии простых гидридов были измерены Шнейдером, Бернштейном и Поплом [402]. Результаты измерений приведены в табл. 80. Температуры жидкостей определялись

Таблица 80

СДВИГИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ В МОЛЕКУЛАХ ПРОСТЫХ ГИДРИДОВ [402]

Соединение	Температура плавления, °C	Температура, при которой проводились измерения в жидком состоянии, °C	Химический сдвиг по отношению к CH_4 (газ), м. д.		Сдвиг от водородной связи, м. д.
			жидкость а)	газ	
CH_4	—184	—98	0	0	0
C_2H_6	—172	—88	—0,73	—0,75	0
C_2H_4	—170	—60	—5,61	—5,18	0,43
C_2H_2	— 82	—82	—2,65	—1,35	1,30
NH_3	— 77	—77	—1,00	0,05	1,05
H_2O	0	— 0	—5,18	—0,60	4,58
HF	— 92	—60	—9,15	—2,50	6,65
PH_3	—133	—90	—2,26	—1,48	0,78
H_2S	— 83	—61	—1,58	—0,08	1,50
HCl	—112	—86	—1,60	0,45	2,05
HBr	— 88	—67	2,57	4,35	1,78
HI	— 50	— 5	10,70	13,25	2,55
HCN	— 14	—13	—4,48	—2,83	1,65

а) Измерен по отношению к циклопентану; введены поправки на химический сдвиг между жидким циклопентаном и CH_4 (газ) и на разность объемных восприимчивостей.

имеющимися в распоряжении данными о плотности, необходимыми для поправок на объемную восприимчивость. Таким образом, в некоторых случаях сдвиги от водородных связей не соответствуют их максимальным значениям.

Из всех соединений, приведенных в табл. 80, измеренный сдвиг от водородной связи равен нулю только в насыщенных углеводородах, именно, в метане и этане. У остальных соединений наблюдаются довольно большие сдвиги. Ассоциация во всех случаях смещает протонный сигнал в сторону слабого поля. Такие молекулы, как аммиак, вода, фтористый водород и хлористый водород, которые обычно относят к соединениям, имеющим в жидком состоянии водородные мостики, дают сдвиги, величины которых располагаются приблизительно в том же порядке, что и относительная сила их водородных связей.

Сравнительно большие сдвиги, наблюдаемые у ацетилена и этилена, по-видимому, несколько неожиданны. Сдвиг у ацетилена больше, чем у аммиака. Хотя обычно считают, что молекулы, подобные молекулам ацетилена, в жидком состоянии не образуют водородных связей, в действительности имеются доказательства того, что они образуют слабые водородные связи, причем π -связь играет роль донорного центра. Способность ацетиленовых и олефиновых молекул взаимодействовать в качестве доноров π -электронов с такими акцепторными молекулами, как хлористый водород и хлороформ, была показана при помощи инфракрасных спектров поглощения [210], термического анализа [101], а также измерений протонного магнитного резонанса [374] (раздел 16-3). «Кислотный» характер атомов водорода в ацетилене находится в соответствии с тем фактом, что они замещаются металлами, а также согласуется с большой растворимостью ацетилена в таких донорных растворителях, как эфир или ацетон. Таким образом, наблюдаемые сдвиги от водородных связей в этилене и ацетилене можно отнести за счет самоассоциации, при которой атом водорода одной молекулы взаимодействует с π -электронами соседней молекулы.

Некоторый интерес представляют также наблюдаемые сдвиги от водородных связей у галоидоводородов, в частности сравнительно большая величина сдвига у йодистого водорода. Атом йода обычно считается довольно слабым донором электронов, и, следовательно, можно ожидать, что водородная связь в йодистом водороде приведет к меньшему сдвигу от водородной связи, чем, например, в хлористом водороде.

Если бы в каждом случае существовала прямая взаимосвязь между наблюдаемым химическим сдвигом и силой водородной связи, то можно было бы ожидать корреляции с соответствующим сдвигом частоты валентных колебаний связи HX . Последняя величина вычисляется как разность частот колебаний связи HX , измеренных в жидком и газообразном

состояниях вещества. На рис. 169* сопоставлены имеющиеся в литературе данные по этим сдвигам частот с результатами измерений ЯМР. Хотя грубая корреляция очевидна, имеется достаточно большой разброс отдельных точек.

Сдвиги от водородных связей в системах хлороформ — ацетон и хлороформ — триэтиламин были измерены Хаггинсом,

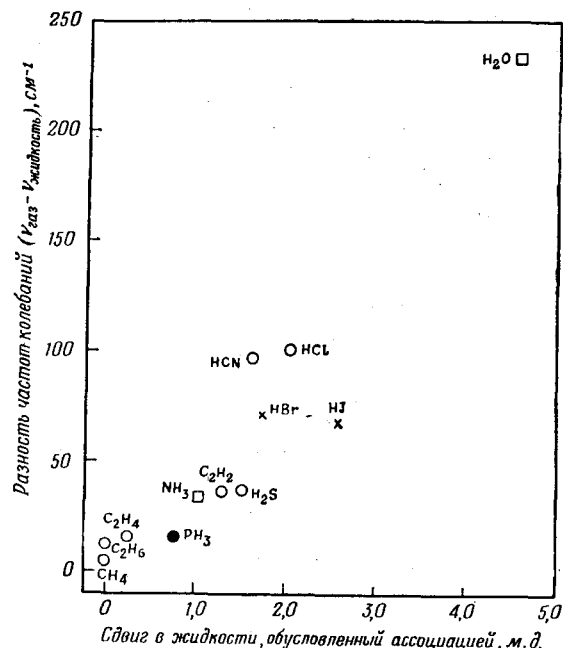


Рис. 169. Сопоставление разности частот колебаний молекул гидридов в жидком и газообразном состояниях с химическим сдвигом ЯМР от водородной связи [402].

Данные по инфракрасным спектрам взяты из следующих ссылок на литературу: × [220а]; ○ [189]; □ [736]; ● [266а].

Пиментелом и Шулеры [201]. Они наблюдали сдвиг протонного сигнала хлороформа как функцию его концентрации. До этих измерений существовали некоторые сомнения в том, обусловлено ли межмолекулярное взаимодействие в системе ацетон —

* Необходимо отметить, что имеющиеся данные по инфракрасным спектрам в жидкостях получены при иных температурах, чем данные ЯМР, а также не все сдвиги ЯМР от водородных связей соответствуют максимальным сдвигам, характеризующим вещества в жидком состоянии несколько выше их точек плавления.

хлороформ водородной связью. Эти сомнения были вызваны тем, что сдвиг частоты валентного колебания связи СН молекулы хлороформа не наблюдался; более того, атом водорода, присоединенный к углероду, иногда считали неспособным к образованию водородной связи. Сдвиги сигнала протонного резонанса в этой системе совместно с измерениями интенсивностей полос в инфракрасном спектре [200] служат убедительным доказательством того, что взаимодействие в этой системе обусловлено образованием водородных мостиков. Пользуясь значениями сдвигов протонного резонанса хлороформа в донорных растворителях, полученных при экстраполяции к бесконечному разбавлению, Хаггинс, Пиментел и Шулеры определили константы равновесия ассоциации. Однако при этом не было введено никаких поправок на самоассоциацию хлороформа. По температурной зависимости констант равновесия были найдены теплоты образования комплексов хлороформ — ацетон и хлороформ — триэтиламин; они оказались равными —2,5 и —4,0 ккал/моль соответственно.

Очень важен вопрос, могут ли сдвиги ЯМР от водородных связей служить относительной мерой силы водородной связи; если бы это было так, то это оказало бы ценную помощь в исследованиях водородной связи. Может оказаться, однако, что простое соответствие такого рода нарушается аномальными вторичными магнитными эффектами, специфичными для индивидуальных донорных атомов или молекул. Для исследования этого вопроса Коринек и Шнейдер [221] измеряли сдвиг сигнала протонного резонанса молекул одного и того же вещества акцептора, именно хлороформа, как функцию концентрации в ряду различных донорных растворителей. В такого рода системах могут образовываться водородные связи, обладающие разными энергиями, и сдвиг от водородной связи в каждом отдельном случае измеряется при сравнимых условиях. В идеальном случае, однако, как молекулы акцептора, так и индивидуальные донорные молекулы D сами по себе не должны быть ассоциированы, так как иначе измеряется не истинная сила водородной связи простого комплекса 1 : 1, D...HX, а скорее разница в силе водородных связей. Хлороформ слабо самоассоциирован, но это можно учесть введением соответствующей поправки.

На рис. 170 показана найденная зависимость химического сдвига протонного сигнала от концентрации хлороформа в каждом из взятых неассоциированных и инертных донорных растворителей. Разбавление хлороформа инертными растворителями: циклопентаном, n-гексаном, циклогексаном, вызывает смещение протонного сигнала хлороформа в сторону более сильного поля, как показано на самой верхней кривой. Это

происходит вследствие диссоциации хлороформа при разбавлении. Экстраполируя кривую к бесконечному разбавлению, получаем величину сдвига 0,30 м. д. по отношению к сдвигу чистого хлороформа, которая представляет собой истинный химический сдвиг неассоциированной молекулы хлороформа. Разбавление

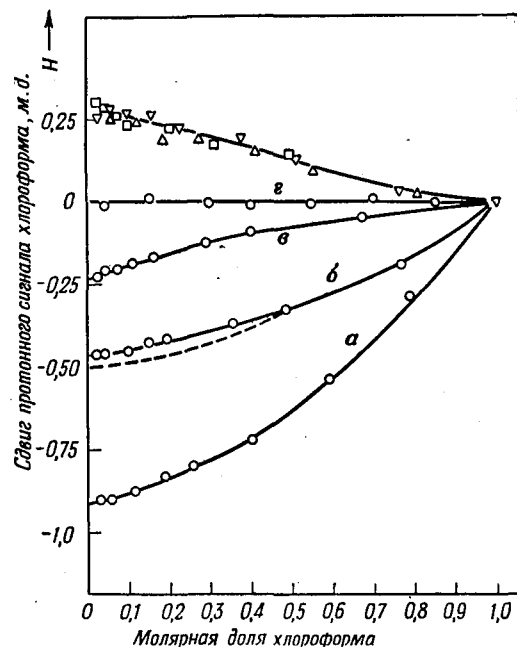


Рис. 170. Сдвиги протонного сигнала хлороформа (скорректированные на различие в объемных восприимчивостях) в инертных растворителях и в электронодонорных растворителях (Коринек и Шнейдер [221]).

□ циклопентан; △ м-гексан; ▽ циклогексан; а — триэтиламин; б — диэтиловый эфир; в — нитрил пропионовой кислоты; г — фтористый пропилен; — — — — — ацетон.

хлороформа триэтиламином, молекулы которого более сильные доноры электронов, чем молекулы самого хлороформа, приводит к смещению резонансного сигнала в область меньших значений напряженности поля. При бесконечном разбавлении каждая молекула хлороформа окружена большим избытком донорных молекул, и вследствие этого измеренный сдвиг характеризует молекулу хлороформа, связанную водородными связями с молекулами триэтиламина. Соответствующий этому состоянию химический сдвиг равен $-0,90$ м. д. Комбинируя со

сдвигом неассоциированной молекулы хлороформа, получаем в результате сдвиг от водородной связи, равной $1,20$ м. д. Аналогичным образом получены значения химических сдвигов от водородных связей в других донорных жидкостях. Они представлены в табл. 81.

Таблица 81

СУММАРНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРАМ ХЛОРОФОРМА [221]

Электронодонорная жидкость	Сдвиг от водородной связи, м. д.	Потенциал ионизации а), эВ	Дипольный момент неподеленной пары электронов б), эл ст ед · 10 ¹⁸	Данные инфракрасных спектров в)	
				сдвиг частоты связи CD, см ⁻¹	полуширина полосы, см ⁻¹
Триэтиламин . .	1,20	9,0	3,25	84	42
Ацетон	0,81	9,69	3,03	0	16
Диэтиловый эфир	0,76	9,54	2,78	10	15
Нитрил пропионовой кислоты	0,55	11,9	3,74		
Фтористый пропилен	0,32	12	2,44		

а) Значения потенциалов ионизации заимствованы из работ Моррисона и Николсона [291а], Прайса [347а] и Ватанабэ [455а].

б) Ссылки [399] и [107].

в) Ссылка [200].

Так как все измерения были проделаны при обычной температуре, то наблюдаемые сдвиги от водородных связей не соответствуют максимальным значениям, которые можно было бы получить при более низких температурах. Однако в данном случае это не существенно, поскольку каждая из систем измерена в сходных условиях. К сожалению, в таких системах фактически не существует никаких критериев силы водородной связи, так что остается лишь возможность сравнения с другими соответствующими свойствами донорных молекул. В табл. 81 наблюдаемые химические сдвиги сопоставлены с потенциалами ионизации, дипольными моментами неподеленной пары электронов и данными инфракрасных спектров. Хотя продемонстрировать количественное соответствие между химическим сдвигом и силой водородной связи невозможно, наличие качественного соответствия позволяет сделать некоторые положительные выводы. Во всяком случае в этих системах, по-видимому, не возникает никаких аномальных магнитных эффектов, достаточно серьезных, чтобы нарушить такое соответствие.

15-3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СДВИГОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Как показано выше, при образовании водородной связи сигнал протонного магнитного резонанса обычно смещается в сторону более слабого поля; единственным исключением является ассоциация с некоторыми ароматическими молекулами (раздел 16-3). Существует несколько возможных объяснений этого сдвига, которые будут рассмотрены ниже [402]*.

Химический сдвиг протона в изолированной молекуле ХН определяется внутримолекулярными токами, как это изложено в гл. 7. Сдвиг от водородной связи обусловлен тем, что магнитное поле, действующее на протон, видоизменяется, когда образуется водородная связь ХН...У, где У — донорный атом второй молекулы. Если пренебречь токами, текущими от одной молекулы к другой, то можно указать два основных эффекта, которые могут быть рассмотрены отдельно:

1. Протон в ХН будет подвергаться прямому действию магнитного поля, создаваемого токами, индуцированными в атоме У второй молекулы, и, если его величина не обращается в нуль после усреднения по всем направлениям, то она вносит некоторый вклад в химический сдвиг протона.

2. Присутствие атома У будет нарушать электронную структуру связи ХН и поэтому менять ее магнитную восприимчивость. Это приведет к изменению токов в связи ХН и, следовательно, к изменению константы экранирования.

Теория эффекта 1 имеет очень много общего с теорией влияния анизотропии соседних атомов для свободных молекул (раздел 7-5). Вторичное магнитное поле у протона, создаваемое токами У, будет отлично от нуля (в первом приближении) только в том случае, если локальная восприимчивость атома У анизотропна. Тогда можно применить уравнение (7-26), полагая, что ось, соединяющая ядра, идет в направлении связи У.....Н, а R — соответствующее расстояние между ядрами. Так как это расстояние обычно больше, чем длины связей в молекуле, и так как по формуле вклад обратно пропорционален кубу расстояния, то не следует ожидать, что этот вклад будет значительным. Знак возможен любой, в зависимости от природы У, но для линейных молекул, образующих линейные водородные связи, он должен соответствовать сдвигу в сторону более сильного поля (как и для соответствующего влияния анизотропии соседних молекул). Количественную оценку можно сделать для линейных

связей $\text{FH} \dots \text{F}$, принимая при расчете, что анизотропия атома F такая же, как в молекуле HF (раздел 7-5) и $R = 1,7 \text{ \AA}$. Это дает положительный вклад в константу экранирования, равный 0,6 м. д., который меньше, чем наблюдаемые сдвиги для сильных водородных связей, и во всяком случае обратного знака. В действительности HF , вероятно, образует нелинейные водородные связи. Но даже в HCN , в котором связи могут быть линейные, наблюдается сдвиг в область более слабых полей. Поэтому кажется маловероятным, чтобы взаимодействие этого типа было основным фактором, приводящим в случае сильных водородных связей к сдвигу в область более слабых полей.

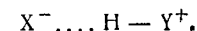
Относительно эффекта 2 — влияния ассоциации на магнитные свойства самой связи ХН, следует отметить, что, как часто полагают, обычно водородные связи носят главным образом электростатический характер. Таким образом, следует выяснить, можно ли объяснить наблюдаемые сдвиги, если основная роль У заключается в создании сильного электрического поля вблизи связи ХН. Качественно эти сдвиги можно объяснить тем [421], что поле стремится оттянуть протон от связывающих электронов и, следовательно, уменьшить электронную плотность непосредственно вблизи него. Кроме того, наличие сильного электрического поля затрудняет диамагнитную циркуляцию токов внутри атома водорода. Оба эти эффекта давали бы уменьшение константы экранирования и сдвиг в сторону слабого поля.

Очень грубой моделью для расчета химического сдвига, возникающего вследствие возмущений, обусловленных межмолекулярным электрическим полем, может служить свободный атом водорода, помещенный в электрическое поле E . Эта задача решается точно [72, 262a] и дает для величины химического сдвига значение

$$\delta = -\frac{881}{216} \frac{a^3 E^2}{mc^2}, \quad (15-1)$$

где a — боровский радиус. Согласно этой формуле, сдвиг в 4 м. д. создавался бы электрическим полем в 0,14 атомных единиц. Такое поле создается единичным электронным зарядом на расстоянии около 1,4 $\text{\AA}$.

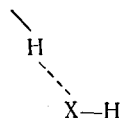
Часто предполагают, что при образовании водородной связи, помимо основного электростатического взаимодействия, возникает ковалентная связь, соответствующая структуре



* См. также [505]. — Прим. ред.

Трудно сделать какие-нибудь оценки влияния структуры этого типа на химический сдвиг. Поскольку это влечет за собой оттягивание электронов от молекулы Y к связи XH , то можно ожидать, что это приведет к повышению электронной плотности на атоме водорода и сдвигу сигнала в сторону более сильного поля. Но, вероятно, любой такой вклад перекрывается более важным электростатическим эффектом.

Еще один возможный вклад в ассоциационный сдвиг, о котором следовало бы упомянуть, обусловлен уменьшением внутримолекулярного парамагнетизма. Как уже отмечалось (раздел 7-5), появление протонных сигналов от линейных молекул при более высоких по сравнению с ожидаемыми значениях напряженности поля объясняют анизотропией парамагнитных членов для соседних атомов, поскольку диамагнитная циркуляция может происходить более легко вокруг оси молекулы, обладающей аксиальной электрической симметрией. Если же молекула XH представляет собой донор по отношению ко второй молекуле, причем молекулярные оси направлены под некоторым углом одна к другой, то аксиальная симметрия



будет частично нарушена и парамагнитный сдвиг в сторону сильного поля уменьшится. Это будет проявляться как сдвиг в сторону слабого поля при ассоциации. Такой эффект может играть большую роль в ацетилене, который, вероятно, самассоциирован путем присоединения протона одной молекулы к π -электронам другой. В то же время, он может не иметь значения для HCN , которая, вероятно, образует систему линейных водородных связей. Это соответствует тому факту, что сдвиги, обусловленные ассоциацией этих двух молекул, имеют сравнимые значения, несмотря на то, что HCN образует более сильные связи, о чем свидетельствуют колебательные спектры.

Этим эффектом можно также объяснить аномально большой сдвиг, обусловленный ассоциацией в йодистом водороде. Появление сигнала от свободной молекулы в области гораздо более сильного поля объяснено выше (раздел 7-5) большой анизотропией парамагнитного члена. Из этого следует, что у таких молекул при межмолекулярной ассоциации этот вклад уменьшается.*

* Анализ и расчет различных факторов, влияющих на протонный химический сдвиг при образовании водородной связи, был выполнен И. В. Александровым и Н. Д. Соколовым [505]. — *Прим ред.*

15-4. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спирты. После первых экспериментов Арнольда и Паккарда [22], измеривших сдвиги протонного резонанса в этиловом и метиловом спиртах, были проведены дальнейшие исследования сдвигов от водородных связей, образуемых атомами водорода групп OH в спиртах и фенолах. Коэн и Рид [94] для получения сдвигов от водородных связей у CH_3OH и C_2H_5OH в ряде растворителей применяли методику разбавления растворителем.

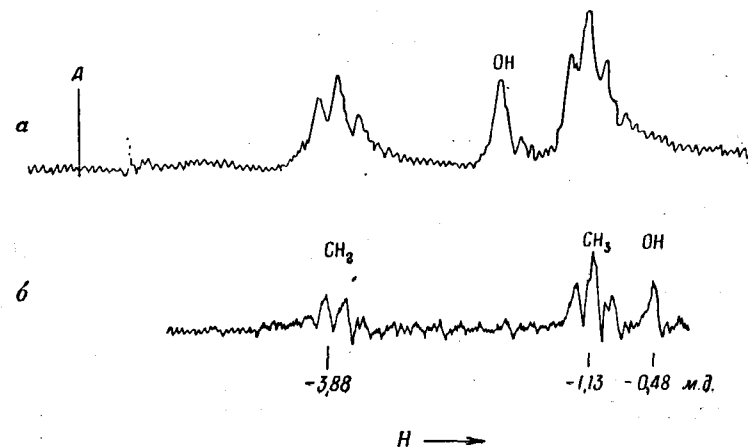


Рис. 171.

a — спектр ЯМР разбавленного раствора этанола в CCl_4 . Протонный сигнал группы OH сдвинут от положения *A*, соответствующего чистому этанолу при обычной температуре (Коэн и Рид [94]); *b* — спектр протонного резонанса газообразного этанола (давление 10 атм, температура 220°). Химические сдвиги приведены по отношению к газообразному метану (Шнейдер [400]).

Они нашли, что сдвиги примерно равны 5 м. д. При максимальном разбавлении сигнал гидроксильного протона оказывается в более сильном поле, чем сигнал метильной группы. Спектр этанола в области промежуточных концентраций показан на рис. 171, *a*. Аналогичное поведение при разбавлении этанола бензолом наблюдал Диль [121].

Беккер, Лиддел и Шулеры [33] провели детальное изучение сдвига сигнала группы OH этанола при разбавлении в растворе четыреххлористого углерода, обратив особое внимание на поведение системы при низких концентрациях (x) этанола. Данные их измерений представлены графически на рис. 172. Общая форма кривой разбавления, включая перегиб на кривой при значении x вблизи 0,015, соответствует форме, ожидаемой для системы,

состоящей из мономеров, димеров и полимерных ассоциатов. Величина δ_M сдвига для группы ОН, соответствующая мономеру, получена экстраполяцией к $x=0$ и равна 0,41 м. д. Величина δ_a , соответствующая ассоциированному спирту ($x=1$), равна -4,16. Таким образом, суммарный сдвиг от водородной связи при комнатной температуре $\delta_M - \delta_a$ равен 4,57 м. д.

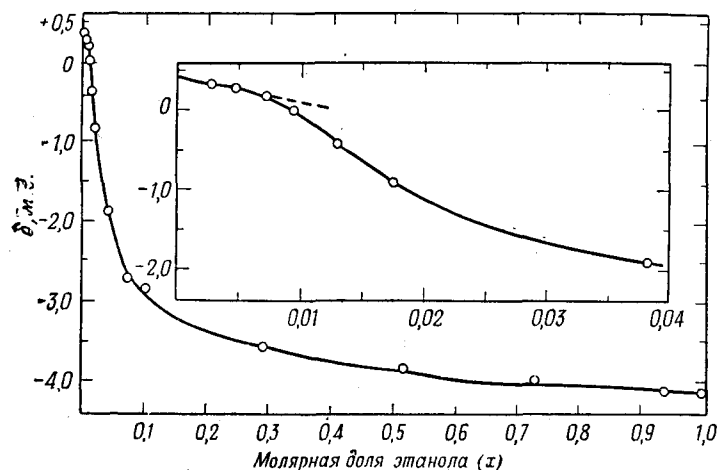


Рис. 172. Зависимость химического сдвига протонного резонанса гидроксильной группы от концентрации этанола в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Опорной точкой при измерении химического сдвига служит положение сигнала метильной группы этанола (Беккер, Лиддел и Шулеры [33]).

При очень низких концентрациях этанола протонный сдвиг для группы ОН почти полностью определяется равновесием мономер—димер. Зная предельный наклон кривой разбавления, можно получить константу равновесия по уравнению [33]:

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial x}\right)_{x=0} = 2K \Delta_D, \quad (15-2)$$

где Δ_D —сдвиг между мономером и димером, $\delta_D - \delta_M$. Величина Δ_D различна в зависимости от того, образуются ли «открытые» димеры только с одной водородной связью, или «циклические» димеры, содержащие две нелинейные водородные связи. Пользуясь данными инфракрасных спектров, Беккер, Лиддел и Шулеры [33, 246] оценили Δ_D для циклического димера примерно в 2,3 м. д. и для открытого димера — в 1,2 м. д. Полученные при

подстановке этих величин в уравнение (15-2) константы равновесия для открытого и циклического димеров равны 13 и 6,5 соответственно. Результаты показывают, что димер по своему строению отличается от более высоких полимеров.

Истинный химический сдвиг сигнала группы ОН для изолированной молекулы этанола более точно может быть измерен в газовой фазе [400]. На рис. 171, б показан спектр газообразного этанола при давлении 10 атм и температуре 220°, которая значительно выше температуры насыщения. Химический сдвиг сигнала группы ОН по отношению к метану равен -0,48 м. д.; его можно сравнить с соответствующим химическим сдвигом для водяного пара, который равен -0,60 м. д. (табл. 80). Был измерен также химический сдвиг для группы ОН жидкого этанола при -114°, т. е. вблизи точки плавления. Пользуясь данными, полученными для газообразного состояния, для величины сдвига от водородной связи в этаноле, находим значение 6,15 м. д., что несколько больше значения сдвига, полученного при разбавлении (рис. 172). Прибегая опять к сравнению, получаем соответствующий сдвиг от водородной связи в воде, равный 4,58 м. д. (табл. 80). Известно, что энергия водородной связи в этаноле несколько больше, чем в воде.

Фенолы. Изучая влияние водородной связи на химический сдвиг протонного сигнала гидроксильной группы для ряда фенолов, Батдорф [31] наблюдал большие изменения сдвига сигнала при разбавлении растворителем. Некоторые характерные кривые разбавления воспроизведены на рис. 173. Разбавление

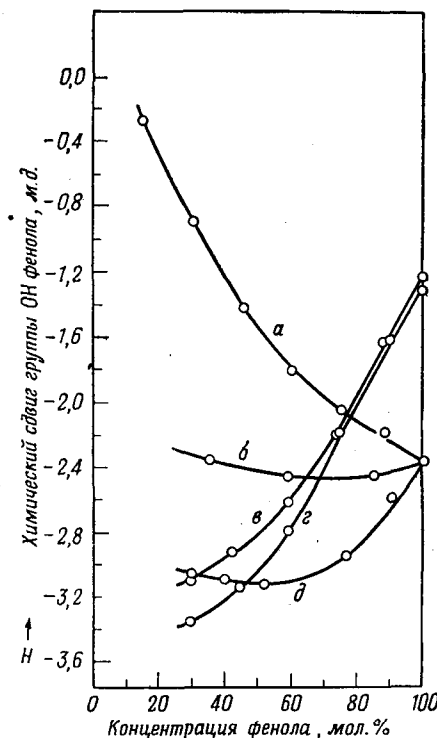


Рис. 173. Сдвиги сигналов протонного резонанса гидроксильной группы фенолов в зависимости от разбавления растворителями. Химические сдвиги отнесены к опорному сигналу внешнего эталона — воды. (Батдорф [31]).

а — фенол в бензоле; б — фенол в циклогексане; в — фенол в ацетоне; г — о-крезол в ацетоне; д — о-бромфенол в ацетоне.

бензолом (кривая *a*) вызывает явно выраженный сдвиг сигнала группы ОН в сторону более сильного поля. Этот сдвиг можно в значительной степени объяснить кольцевым эффектом ароматического растворителя (раздел 16-3). Такие инертные растворители, как циклогексан, вызывают только слабый сдвиг сигнала от фенольной группы ОН при разбавлении (кривая *b*). Разбавление ацетоном (кривая *в*) сначала приводит к сдвигу сигнала группы ОН в сторону слабого поля, что продолжается до концентрации фенола приблизительно 60 мол.%. Это означает, что водородная связь, образованная атомом водорода группы ОН фенола с донорным атомом кислорода ацетона, сильнее, чем связь между молекулами фенола. Известно молекулярное соединение * состава $2C_6H_5OH \cdot CH_3COCH_3$ [397]. При дальнейшем разбавлении ацетоном наблюдается небольшой сдвиг протонного сигнала гидроксила в сторону более сильного поля.

Особый интерес представляют *орто*-замещенные фенолы. Если *орто*-заместитель, например метильная группа, не может образовывать внутримолекулярную водородную связь с гидроксильной группой, то сигнал группы ОН в чистом веществе появляется при большем значении напряженности поля, чем сигнал от самого фенола. Однако, было найдено, что сдвиг при разбавлении в ацетоне больше, чем сдвиг в самом феноле. Эти эффекты, иллюстрированные кривыми *г* и *д* на рис. 173, отвечающими *о*-крезолу и *о*-бромфенолу, можно объяснить тем, что в чистых веществах вследствие стерических препятствий, создаваемых *орто*-заместителями, образуются более слабые водородные связи, чем в самом феноле. В соответствии с этим протонный сигнал гидроксильной группы 2,6-диизопропилфенола, в молекуле которого существуют сильные стерические препятствия, расположен в области больших значений напряженности магнитного поля, чем для любого из других измеренных замещенных фенолов **. *орто*-Заместители, содержащие карбонильную или нитрогруппу, обуславливают иное поведение. В чистых соединениях сигнал группы ОН появляется в области гораздо меньших значений напряженности, чем сигнал той же группы самого фенола. Эти соединения способны образовывать сильные *внутримолекулярные* водородные связи. Соответственно при разбавлении в растворителях можно наблюдать только очень небольшой сдвиг сигнала группы ОН [31].

* Не исключено, что это соединение представляет собой ацеталь.

** Исследование межмолекулярных водородных связей для 2,6-дизопропилфенола при разбавлении в четыреххлористом углероде, ацетоне и триэтиламине проведено В. Ф. Быстровым и Р. А. Гавором (сообщение на XIV Всесоюзном совещании по спектроскопии в июле 1961 г. в г. Горьком). — Прим. ред.

Хаггинс, Пиментел и Шулеры [202] провели дальнейшее изучение водородных связей фенолов методом протонного резонанса. Для фенола, *о*-крезола, *п*-хлорфенола, *м*-хлорфенола и *о*-хлорфенола были измерены кривые разбавления в четыреххлористом углероде (рис. 174). На рис. 174 дополнительно в большем масштабе изображена зависимость химических сдвигов

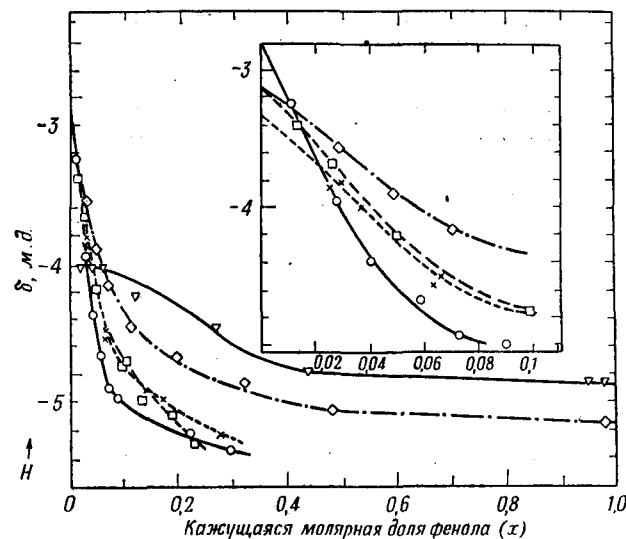


Рис. 174. Результаты измерений протонного резонанса группы ОН фенолов, растворенных в четыреххлористом углероде, по отношению к опорному сигналу внутреннего эталона — циклогексана (Хаггинс, Пиментел и Шулеры [202]).

○ фенол; ◇ *о*-крезол; × *п*-хлорфенол; □ *м*-хлорфенол; ▽ *о*-хлорфенол.

от концентрации, измеренных в области малых *x* и экстраполированных к бесконечному разбавлению. Отрезки, отсекаемые кривыми на оси ординат, δ_0 при $x = 0$ и δ_1 при $x = 1$ и предельные наклоны при $x = 0$, $\left(\frac{\partial \delta}{\partial x}\right)_0$, приведены в табл. 82.

Наиболее поразительная особенность, выявившаяся при измерении кривых разбавления, изображенных на рис. 174, заключается в том, что кривая для *о*-хлорфенола отличается от кривых для других фенолов. При $x = 0$ кривая разбавления имеет нулевой наклон, что, несомненно, обусловлено существованием в этом соединении внутримолекулярной водородной связи. Соответственно мономерный *о*-хлорфенол не образует полимерных ассоциатов при помощи водородной связи; при концентрациях

Таблица 82

ПАРАМЕТРЫ КРИВЫХ РАЗБАВЛЕНИЯ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ ФЕНОЛОВ В CCl_4 [202]

Соединение	δ_0 , м. д.	$(\frac{\partial \delta}{\partial x})_0$	δ_1 , м. д.	K
Фенол	—2,8	42	—5,6	13 ± 7
о-Крезол	—3,1	16	—5,15	8 ± 4
п-Хлорфенол	—3,3	20	—5,6	9 ± 4
м-Хлорфенол	—3,1	22	—5,6	9 ± 4
о-Хлорфенол	—4,1	0,0	—4,87	0

$x < 0,06$ в основном все молекулы существуют в виде мономеров. Более того, так как в этом случае протонный сигнал при бесконечном разбавлении относится к молекуле, которая имеет внутримолекулярную водородную связь, сигнал находится в более слабом поле, чем соответствующие сигналы для других фенолов. При очень низких концентрациях молекулы фенола существуют, главным образом, в виде несвязанных водородной связью мономеров, на что указывает значение δ_0 в табл. 82.

Предельные наклоны, $(\frac{\partial \delta}{\partial x})_0$, для о-крезола, п-хлорфенола и м-хлорфенола явно меньше, чем наклон для самого фенола. Для установления величины константы равновесия димеризации K в этих соединениях можно вновь воспользоваться уравнением (15-2). На основании данных инфракрасных спектров оценена величина Δ_D [202]; она лежит в пределах $\frac{1}{2}(\delta_1 - \delta_0) > \Delta_D > \frac{1}{4}(\delta_1 - \delta_0)$. При $\Delta_D = \frac{1}{2}(\delta_1 - \delta_0) \pm \frac{1}{4}\Delta_D$ получаются константы равновесия, представленные в табл. 82. Они довольно хорошо коррелируют с величинами средних энергий ассоциации, полученными Мекке [281].

15-5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В ряде работ исследовались сдвиги протонного резонанса атома водорода группы ОН карбоновых кислот, причем изучалась зависимость химических сдвигов от разбавления растворителем. Гутовский и Сайка [172] и Бхар и Линдстрём [45] измерили кривые разбавления, пользуясь в качестве растворителя водой. Кривые на рис. 175 представляют результаты, полученные Бхаром и Линдстрёмом для растворов уксусной и пропионовой кислот в воде. На кривой разбавления есть «впадина», соответствующая концентрации, при которой объемные доли

воды и кислоты равны. Эта особенность до сих пор еще не получила объяснения. Измерения Гутовского и Сайка, проведенные для уксусной кислоты, дали линейную зависимость сдвига гидроксильной группы от концентрации.

В умеренно концентрированных растворах уксусной кислоты в CS_2 не наблюдалось никакого явно выраженного химического

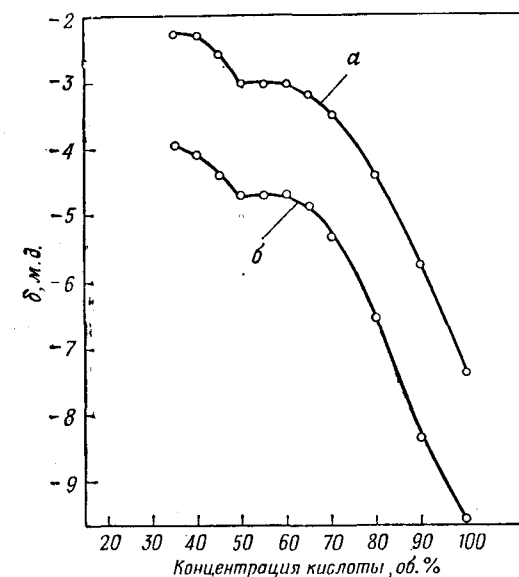


Рис. 175. Сдвиги протонного резонанса групп ОН уксусной и пропионовой кислот как функции концентрации их в воде. Сдвиги отнесены к опорным сигналам метильных групп соответствующих кислот (Бхар и Линдстрём [45]).

а — уксусная кислота; б — пропионовая кислота.

сдвига сигнала ОН по отношению к сигналу ОН в чистом веществе [202]. Однако ацетон, карбонильная группа которого может образовывать водородные связи с группой ОН кислоты, вызывает отчетливые сдвиги при разбавлении [202, 41].

На рис. 176 показаны сдвиги протонного сигнала группы ОН уксусной кислоты в зависимости от концентрации кислоты в циклогексане, четыреххлористом углероде и 1,1-дихлорэтане [376]. Как видно из рисунка, разбавление циклогексаном вызывает сдвиг сигнала ОН в сторону более слабого поля, т.е. в направлении, противоположном тому, которое ожидается в случае разрыва водородных связей. Четыреххлористый углерод ведет себя аналогично, но при концентрации кислоты 0,10 мол. %

на кривой есть минимум, причем при более низких концентрациях происходит сдвиг в сторону *бóльших* значений напряженности. Подобный характер концентрационной зависимости еще более ярко выражен для полярного растворителя 1,1-дихлорэтана. Поведение системы при низких концентрациях можно объяснить с точки зрения равновесия мономер — димер, учитывая,

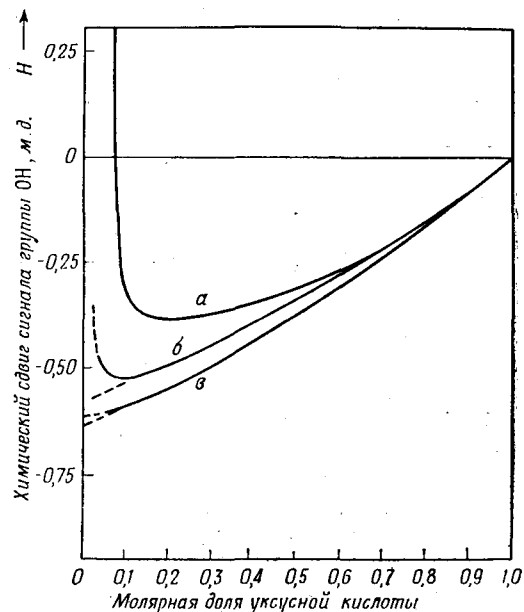


Рис. 176. Сдвиг сигнала протонного резонанса гидроксильной группы уксусной кислоты при разбавлении растворителем. Химические сдвиги δ отнесены к чистой уксусной кислоте (Ривс и Шнейдер [376]).

a — 1,1-дихлорэтан; b — четыреххлористый углерод; v — циклогексан.

что сигнал группы ОН мономера находится в области гораздо больших значений напряженности, чем сигнал от образованного водородной связью димера. Бóльшей относительной концентрации более полярного мономера благоприятствует растворитель с высокой диэлектрической постоянной. Диэлектрические постоянные примененных растворителей располагаются в следующем порядке: циклогексан < четыреххлористый углерод < 1,1-дихлорэтан. Можно ожидать, что при экстраполяции кривой разбавления в циклогексане к нулевой концентрации получится приближенная величина химического сдвига группы ОН, харак-

теризующая димер. Эта величина равна $-0,65$ м. д. по отношению к чистой жидкой уксусной кислоте. Для получения соответствующего значения химического сдвига группы ОН в мономере были проведены измерения в парах уксусной кислоты [376]. При температурах около 300° химический сдвиг сигнала гидроксильного протона еще зависит от температуры, что указывает на неполную диссоциацию димера. Поэтому истинный химический сдвиг сигнала группы ОН мономера точно установить нельзя; он смещен более чем на $5,65$ м. д. от сигнала димера в сторону более сильного поля.

Тот факт, что химический сдвиг димера соответствует смещению на $0,65$ м. д. в сторону более слабого поля от сигнала в неразбавленной уксусной кислоте, наводит на мысль, что наиболее сильные водородные связи в уксусной кислоте существуют в димере и что, какова бы ни была форма ассоциации в чистой жидкости, она не чисто димерная. Очень вероятно, что существуют какие-то формы беспорядочной цепной ассоциации, включающие в себя несколько более слабые водородные связи.

15-6. СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ЭФФЕКТЫ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

При исследовании инфракрасных спектров систем с водородными связями часто можно наблюдать колебательные полосы как для ассоциированного состояния (молекулы связаны водородными мостиками), так и для неассоциированного (мономерного) состояния молекул одновременно в одной и той же среде. Подобные наблюдения невозможны при измерениях ЯМР вследствие большого различия в частотах, характерных для обоих методов. Для наблюдения как ассоциированного, так и неассоциированного состояний в одной и той же среде методом ЯМР необходимо, чтобы время жизни каждого состояния было больше, чем обратная величина сдвига (выраженного в единицах частоты). Обратная величина сдвига может иметь значения от 10^{-2} до 10^{-3} сек. Так как наблюдается только один узкий сигнал, то это значит, что время жизни состояния с водородной связью значительно меньше этой величины. Таким образом, за интервал времени такого порядка водородная связь будет разрушаться и вновь образовываться много раз, и атом водорода будет связываться с несколькими разными соседними донорными молекулами. Соответственно, при каждой концентрации данный протон будет находиться в усредненном окружении, зависящем от числа и вида присутствующих донорных частиц.

В некоторых системах, в которых молекулы связаны относительно слабыми водородными мостиками, могут наблюдаться явления протонного обмена. Можно считать, что протон находится либо в состоянии $\text{XH} \dots \text{Y}$, либо в состоянии $\text{X} \dots \text{HY}$. Если этот обмен происходит относительно редко, то в спектре ЯМР наблюдаются два отдельных сигнала; они соответствуют различным окружениям протона у двух разных доноров X и Y

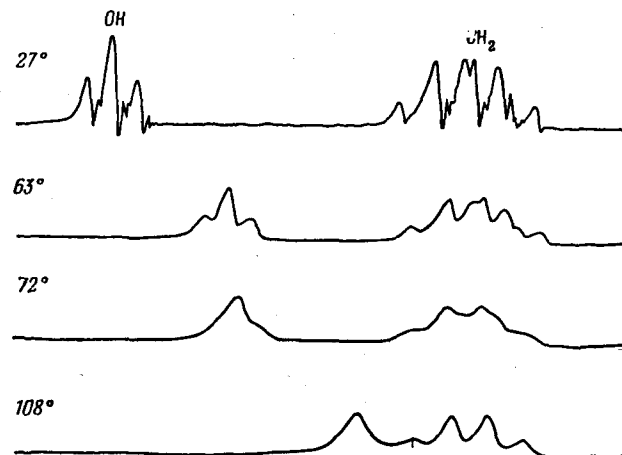


Рис. 177. Спектры ЯМР чистого этанола (показаны только сигналы групп OH и CH_2) при различных температурах, записанные при одинаковой скорости развертки. Спектры показывают постепенное размывание спиновых мультиплетов по мере повышения температуры. Наблюдается также постепенный сдвиг сигнала гидроксильной группы в сторону более сильного поля.

(раздел 10-2). При некоторых условиях, например при повышении температуры, два отдельных сигнала, обусловленные этими состояниями, могут быть слиты в один узкий сигнал. Анализ этого явления дает ценные данные о скорости и механизме процесса обмена (раздел 18-4).

Было обнаружено, что протонный обмен значительно ускоряется в присутствии сильных кислот или оснований. В водных растворах минеральных кислот, которые рассматриваются в гл. 18, происходит очень быстрый обмен протонами между молекулами кислоты и молекулами растворителя (воды), в результате чего получается один узкий протонный сигнал. О протонном обмене, который возникает в этиловом спирте при добавлении небольших количеств кислоты или основания, впервые наблюдавшемся Арнольдом [20], упоминалось в разделе 5-4,

Таблица 83

ВРЕМЯ τ ПРОТОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ КАК ФУНКЦИЯ ДОБАВОК КИСЛОТЫ ИЛИ ОСНОВАНИЯ [20]

Концентрация добавленной кислоты или основания, н.	τ , сек	Концентрация добавленной кислоты или основания, н.	τ , сек
$1,9 \cdot 10^{-6}$, HCl	1,2	$1 \cdot 10^{-5}$, HCl	0,012
$5 \cdot 10^{-6}$, HCl	0,8	$3,8 \cdot 10^{-6}$, NaOH	0,3
$9 \cdot 10^{-6}$, HCl	0,025	$12,5 \cdot 10^{-5}$, NaOH	0,006

На рис. 41 показаны спектры протонного резонанса этилового спирта до и после добавления соляной кислоты. Отметим, что быстрый обмен водородными гидроксильной группы приводит к превращению триплета сигнала группы OH в одну узкую линию и к усреднению расщепления сигнала от метиленовой группы, обусловленного взаимодействием с протонами группы OH . Если τ — время обмена (или среднее время жизни протона в одном из его возможных положений), то усреднение компонент спинового мультиплета происходит, если $\tau \leq \frac{\sqrt{2}}{2\pi \Delta\nu}$, где $\Delta\nu$ — расстояние между компонентами мультиплета, выраженное в герцах. Пользуясь методами анализа, изложенными в разделе 10-2, Арнольд оценил значения τ по наблюдаемой форме протонного сигнала гидроксила, получающейся при добавлении различных количеств кислоты или основания. Результаты, суммированные в табл. 83, показывают, что относительно небольшие концентрации кислоты или основания (порядка 10^{-5} н.) достаточны, чтобы вызвать быстрый обмен протонами между гидроксильными группами.

Так как протонный обмен протекает с конечной скоростью, должна наблюдаться характерная температурная зависимость. На рис. 177 показано несколько протонных спектров чистого этанола при различных температурах. Видно постепенное

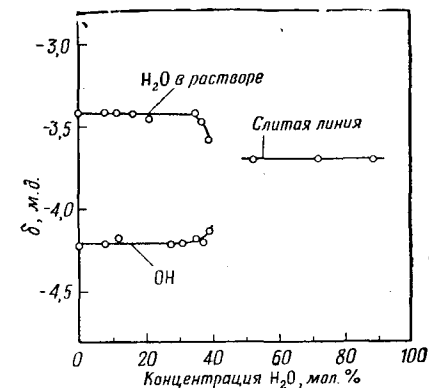


Рис. 178. Химические сдвиги воды и группы OH этанола (измеренные по отношению к опорному сигналу метильной группы этанола) как функции концентрации (Уэйнберг и Зиммерман [459]).

«размывание» спин-спиновых мультиплетов благодаря увеличению интенсивности обмена протонами между гидроксильными

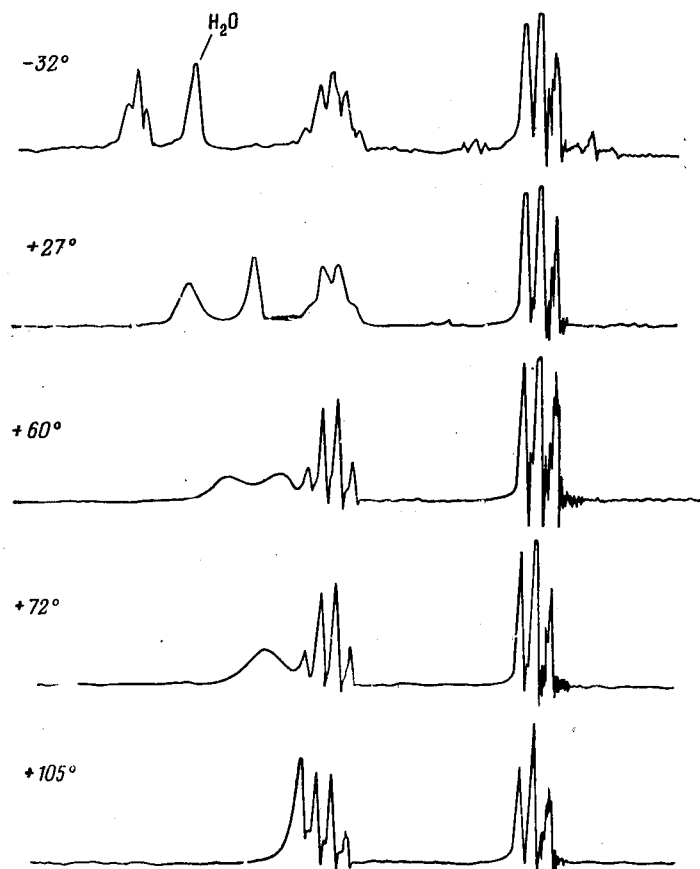


Рис. 179. Спектры ЯМР смеси этанол — вода (2:1) при различных температурах, показывающие постепенное размывание и слияние сигналов гидроксильных групп вследствие протонного обмена. Все спектры сняты при неизменной скорости развертки. Сигналы групп ОН постепенно сдвигаются в сторону более сильного магнитного поля вследствие разрыва водородных мостиков по мере увеличения температуры (Шнейдер и Ривс [405]).

группами по мере повышения температуры. При температуре 80°, при которой триплетная структура сигнала ОН полностью смазана, τ имеет порядок 0,03 сек. При еще более высоких температурах скорость обмена повышается еще больше и протонные

сигналы гидроксильной и метиленовой групп вновь становятся более резкими.

В смесях вода — этанол были обнаружены интересные закономерности протонного обмена. Если к чистому спирту добавить небольшие количества воды, то наблюдаются отдельные сигналы, как для воды, так и для группы ОН спирта. По мере увеличения концентрации воды достигается точка, при которой два сигнала внезапно сливаются; это соответствует началу быстрого протонного обмена. На рис. 178 показана удивительная на первый взгляд концентрационная зависимость химического сдвига сигнала группы ОН (см. Уэйнберг и Зиммерман [459]). Когда сигналы сливаются, соотношение молярных концентраций приблизительно равно 1:1. При более высоких концентрациях химический сдвиг результирующего сигнала почти не меняется. По мере изменения концентрации в переходной области наблюдаются изменения в структуре спинового мультиплета сигнала метиленовой группы, аналогичные изменениям, показанным на рис. 177.

Переход от медленного к быстрому обмену можно также наблюдать при изменении температуры [405]. На рис. 179 показан ряд спектров ЯМР смеси этанол — вода с молярным отношением компонент 2:1 при различных температурах. При наиболее низкой температуре (−32°) протонный сигнал группы ОН спирта имеет триплетную структуру, указывая тем самым, что при этой температуре τ значительно больше 0,03 сек. Увеличение скорости протонного обмена по мере увеличения температуры приводит к постепенному слиянию сигналов ОН, которое завершается при 72°.

Можно думать, что в рассмотренном примере обмен протонами происходит между атомами кислорода молекул воды и спирта. Применяя формулу (10-31), из данных, полученных для ряда температур, можно найти времена жизни при обмене. При 72°, когда два сигнала ОН сливаются, это значение равно $7,3 \cdot 10^{-3}$ сек. Из величин τ , найденных при различных температурах, получено приближенное значение энергии активации процесса обмена, равное 7,6 ккал/моль*.

* Протонный обмен в фенилгидразине наблюдался В. Ф. Быстровым и Р. А. Гавором (сообщение на XIV Всесоюзном совещании по спектроскопии в июле 1961 г. в г. Горьком). — Прим. ред.

ГЛАВА 16

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Сигнал ядерного магнитного резонанса молекулы, находящейся в жидкости, может смещаться под влиянием окружающих молекул. Эти молекулы могут принадлежать как тому же самому веществу (например, чистой жидкости), так и другому соединению, например растворителю. Как правило, положение резонансного сигнала в растворах зависит от концентрации. Влияние окружающих молекул растворителя можно выделить путем экстраполяции к бесконечному разбавлению. В общем случае можно различать два эффекта:

1. Сдвиг, обусловленный различием объемной диамагнитной восприимчивости растворенного соединения и растворителя.

2. Сдвиг, возникающий в результате взаимодействий молекул растворенного соединения между собой или молекул растворенного соединения с молекулами растворителя. Если растворенное соединение и растворитель представить в виде двух цилиндрических образцов, различающихся по объемной восприимчивости на $\Delta\chi_v$, то сдвиг, обусловленный объемной восприимчивостью, равен $\frac{2}{3}\pi\Delta\chi_v$ (раздел 4-9). Сдвиги, большие этой величины, можно приписать влиянию межмолекулярного взаимодействия, примером которого может служить водородная связь. Как было указано в предыдущей главе, эта связь приводит к резкому химическому сдвигу протонного сигнала. Влияние межмолекулярных взаимодействий, имеющих довольно разнообразное происхождение, было обнаружено в опытах с ароматическими молекулами (раздел 16-2). В некоторых других системах сильно поляризуемых молекул химический сдвиг обусловлен дисперсионными, поляризационными или электростатическими силами.

16-1. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ РЕЗОНАНСА ОТ ЯДЕР ВОДОРОДА И ФТОРА

Ботнер-Бай и Глик [70] исследовали положение сигналов протонного резонанса ряда растворов в различных растворителях. В табл. 84 приведены значения сдвига, обусловленного

Таблица 84

СРАВНЕНИЕ ИЗМЕРЕННЫХ ПРОТОННЫХ СДВИГОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ РАЗБАВЛЕНИЕМ, СО СДВИГАМИ, ОБУСЛОВЛЕННЫМИ РАЗЛИЧИЕМ ОБЪЕМНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ [70]

Растворенное вещество	Растворитель	$\Delta\chi_v$ а),	$\delta_1 - \delta_0$, м. д.	$\frac{2}{3}\pi\Delta\chi_v$, м. д.	Разность, м. д.
CH_2J_2	CCl_4	-0,47	-1,23	-0,98	-0,25
CH_2J_2	CH_2Cl_2	-0,43	-1,22	-0,90	-0,32
CH_3J	CCl_4	-0,23	-0,60	-0,48	-0,12
CH_3J	Ацетон	-0,46	-1,25	-0,96	-0,29
CH_3J	Диоксан	-0,33	-0,84	-0,69	-0,15
CH_2Cl_2	CCl_4	-0,04	-0,10	-0,08	-0,02
CH_2Cl_2	CH_2Br_2	0,21	0,56	0,45	0,11
CH_3Cl	CCl_4	0,12	0,36	0,25	0,11
CHCl_3	CCl_4	-0,04	-0,10	-0,08	-0,02
CH_2Br_2	CCl_4	-0,25	-0,60	-0,52	-0,08
CH_3Br	CCl_4	-0,04	-0,10	-0,08	-0,02
CHBr_3	CCl_4	-0,25	-0,62	-0,52	-0,10
Ацетон	CCl_4	0,23	0,64	0,48	0,16
Диоксан	CCl_4	0,10	0,25	0,21	0,04
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0,16	0,41	0,33	0,08

а) Разность объемных восприимчивостей растворенного вещества и растворителя.

разбавлением, $\delta_1 - \delta_0$, где δ_1 — химический сдвиг чистого растворенного вещества, а δ_0 — сдвиг того же вещества в данном растворителе, экстраполированный к бесконечному разбавлению. В предпоследней графе таблицы помещены вычисленные значения сдвига, обусловленного различием объемных восприимчивостей растворенного вещества и растворителя. Как видно из данных последней графы, этот эффект в целом не может объяснить наблюдаемых значений разности $\delta_1 - \delta_0$. Избыточные сдвиги, которые должны быть приписаны влиянию межмолекулярных взаимодействий, велики в тех случаях, когда растворенное вещество содержит большие атомы галогенов, например таких, как атом йода. Кроме того, избыточные сдвиги приблизительно пропорциональны сдвигам, обусловленным объемной восприимчивостью. Исходя из этого, Ботнер-Бай и Глик [70] предположили, что для алифатических соединений можно получить довольно точную оценку общего сдвига при разбавлении, если заменить множитель $\frac{2}{3}\pi$ в выражении (4-6)

для поправки на объемную восприимчивость на среднее значение 2,6. Сходным образом, Эванс обнаружил [133а], что сдвиг протонного резонанса метана в CCl_4 при бесконечном разбавлении отличается на 0,5 м. д. (с учетом поправки на объемную восприимчивость) от протонного сдвига метана в газообразном состоянии, сигнал которого наблюдается при более высоком значении магнитного поля.

При исследовании резонанса на ядрах фтора наблюдается несколько большее влияние растворителя. Так, например, сдвиг четырехфтористого углерода в CCl_4 при бесконечном разбавлении (с учетом поправки на объемную восприимчивость растворителя) на 7,8 м. д. меньше сдвига четырехфтористого углерода в газообразном состоянии. Подобные эффекты можно наблюдать и для других соединений фтора. В табл. 85 представлены полученные Эвансом [133а] результаты измерений сдвигов фторного резонанса, обусловленных разбавлением, для бензотрифторида в различных растворителях. Как видно из табл. 85, столь большие сдвиги нельзя объяснить только различием в объемной восприимчивости растворенного вещества и растворителей, и они должны быть обусловлены внутримолекулярными взаимодействиями. Как и выше, наибольшие сдвиги наблюдаются в том случае, если растворители содержат тяжелые атомы галоидов. Если принять, что химические сдвиги резонансных сигналов фтора определяются главным образом парамагнитным экранированием (раздел 7-4), то, как показывает оценка, наблюдаемые сдвиги можно объяснить уменьшением ΔE (энергии электронного возбуждения молекул растворенного соединения) на

Таблица 85

СДВИГИ ФТОРНОГО РЕЗОНАНСА, $\delta_1 - \delta_0$, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАЗВЕДЕНИЕМ, ДЛЯ БЕНЗОТРИФТОРИДА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ [133а]

Растворитель	$\delta_1 - \delta_0$, м. д. а)	Растворитель	$\delta_1 - \delta_0$, м. д. а)
Йодистый метилен . .	—5,5	Бензол	—1,1
Бромформ	—3,8	Этанол	0,06
Сероуглерод	—2,1	<i>n</i> -Гептан	0,22
Четыреххлористый		Эфир	0,30
углерод	—1,5	Перфторгептан . . .	2,68
Хлористый метилен .	—1,2		

а) Значения сдвигов приведены по отношению к бензотрифториду. Отрицательные сдвиги означают смещение в область более низкого поля.

величину порядка 1%. Такое уменьшение ΔE может быть обусловлено поляризующим воздействием молекул растворителя [133].

Глик и Эренсон [143а] при дальнейшем изучении влияния растворителя на фторный резонанс измерили сдвиги, обусловленные разведением для 1,2-дибромтетрафторэтана в различных галоидосодержащих растворителях. После введения поправки на объемную восприимчивость снова были обнаружены довольно большие избыточные сдвиги. Их можно приближенно согласовать с данными о поляризуемости молекул растворителя.

16-2. ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Было обнаружено, что протонный химический сдвиг ароматических соединений, растворенных в неароматических растворителях, сильно зависит от концентрации. Сходным образом, протонный химический сдвиг неароматических соединений при растворении в ароматических растворителях, как, например, в бензоле, также зависит от концентрации. В тех случаях, когда между молекулами растворенного соединения (алифатического или ароматического) и молекулами ароматического растворителя имеется специфическое молекулярное взаимодействие, зависимость положения сигналов растворенного соединения от концентрации и температуры особенно сильна. В основе всех этих эффектов лежит большая диамагнитная анизотропия ароматических молекул, обусловленная циркуляцией подвижных π -электронов под влиянием внешнего магнитного поля [474, 71, 374].

а. Растворы ароматических соединений в неароматических растворителях. Раствор бензола в *n*-гексане представляет собой простую систему, состоящую из ароматического соединения и не взаимодействующего с ним алифатического растворителя. На рис. 180 изображена зависимость химического сдвига сигнала протонов бензола от концентрации по данным Зиммермана и Фостера [474]. Следует отметить, что разбавление *n*-гексаном сдвигает сигнал протонов бензола в сторону более низкого поля. Максимальный сдвиг в эту область (при бесконечном разбавлении) составляет 0,34 м. д. Так как *n*-гексан можно рассматривать как относительно инертный растворитель, то сдвиг сигнала «изолированных» молекул бензола по отношению к сигналу от чистого жидкого бензола нельзя объяснить взаимодействием с растворителем. Этот сдвиг должен быть связан с

характерными магнитными свойствами ароматического растворенного соединения.

Согласно модели кольцевого тока, рассмотренной в разделе 7-5, молекулу бензола в магнитном поле можно рассматривать просто как кольцевой ток, обусловленный круговым движением π -электронов в кольце. Так как это движение электронов индуцируется внешним магнитным полем, то соответствующий магнитный момент, который можно считать расположенным в центре кольца, будет направлен противоположно направлению этого поля, как изображено на рис. 68. Силовые линии

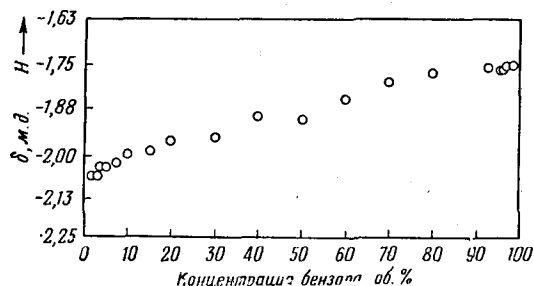


Рис. 180. Зависимость химического сдвига бензола (с поправкой на объемную восприимчивость) от концентрации в *n*-гексане (Зиммерман и Фостер [474]).

магнитного поля, создаваемого этим магнитным моментом, направлены приблизительно так, как изображено на этом рисунке; следовательно, направление этого поля в точке, где находится протон, расположенный в плоскости бензольного кольца, будет совпадать с направлением внешнего поля. Из рис. 68 (стр. 224) следует, что поле в точках, расположенных непосредственно *над кольцом* или *под ним*, направлено противоположно внешнему полю. Поэтому, если протон соседней молекулы жидкого бензола находится в любом из этих положений, его резонансный сигнал смещается в сторону более сильного поля. Так как молекулы ароматических соединений имеют до некоторой степени дискообразную форму, то расположение соседних молекул над и под плоскостью данной молекулы более вероятно, чем расположение их в самой плоскости. Более того, при таком расположении соседние молекулы могут оказаться ближе к центру бензольного кольца, где велико значение индуцированного магнитного поля. В результате после усреднения по всем возможным ориентациям молекул общий сдвиг протонного сигнала от бензола оказывается в области сильного поля. При разбавлении чистого бензола инертным растворителем молекулы

бензола в среднем удаляются одна от другой, и этот эффект уменьшается. В соответствии с этим сигнал от бензола сдвигается в сторону более слабого поля, приближаясь в пределе к положению резонансного сигнала «изолированной» молекулы. Следует отметить, что для объяснения наблюдаемых сдвигов, вызванных разбавлением, кроме этих магнитных эффектов не требуется предполагать наличия какой-либо специфической ассоциации соседних молекул бензола. Ботнер-Бай и Глик [71] произвели количественный расчет величины этого сдвига, основываясь на дискообразной модели молекулы. Они нашли, что вызванное соседними молекулами вторичное магнитное поле убывает обратно пропорционально кубу расстояния между этими молекулами.

Химический сдвиг довольно чувствителен к разбавлению, которое ведет к увеличению среднего расстояния между ароматическими молекулами. Введение заместителей в бензольное кольцо увеличивает среднее расстояние между ароматическими кольцами. Поэтому можно ожидать, что при введении заместителей сдвиги, обусловленные разбавлением, в целом будут соответственно меньше. Это заключение подтверждается данными табл. 86, где представлены результаты измерений химических сдвигов сигналов кольцевых протонов ряда метилзамещенных

Таблица 86

СДВИГИ В МЕТИЛБЕНЗОЛАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАЗВЕДЕНИЕМ
В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Соединение	Химический сдвиг, м. д. ^{а)}		Сдвиг, обусловленный разведением, $\delta_1 - \delta_0$, м. д.	Молекулярный объем V_1 $\text{см}^3/\text{моль}$	$V_1 (\delta_1 - \delta_0)$
	чистая жидкость, δ_1	бесконеч- ное разве- дение, δ_0			
Бензол	-1,90	-2,60	0,70	88,8	62,2
Толуол	-1,80	-2,43	0,63	106,2	67,0
о-Ксилол	-1,85	-2,33	0,48	120,6	58,0
м-Ксилол	-1,70	-2,20	0,50	123,0	61,5
п-Ксилол	-1,75	-2,28	0,53	123,3	65,4
Мезитилен	-1,50	-1,93	0,43	139,0	59,8
1,2,4-Триметилбен- зол	-1,65	-2,13	0,48	137,2	65,8
1,2,3,5-Тетраметил- бензол	-1,48	-1,95	0,48	150,0	72,0

^{а)} Химические сдвиги (с поправкой на объемную восприимчивость) приведены для протонов, связанных с ароматическим кольцом, и отнесены к воде.

бензолов. Сдвиг, обусловленный разбавлением, $\delta_1 - \delta_0$, приблизительно обратно пропорционален молярному объему V_1 .

Ботнер-Бай и Глик [71] провели обширное исследование сдвигов сигналов протонного резонанса ароматических соединений в различных алифатических растворителях. На рис. 181

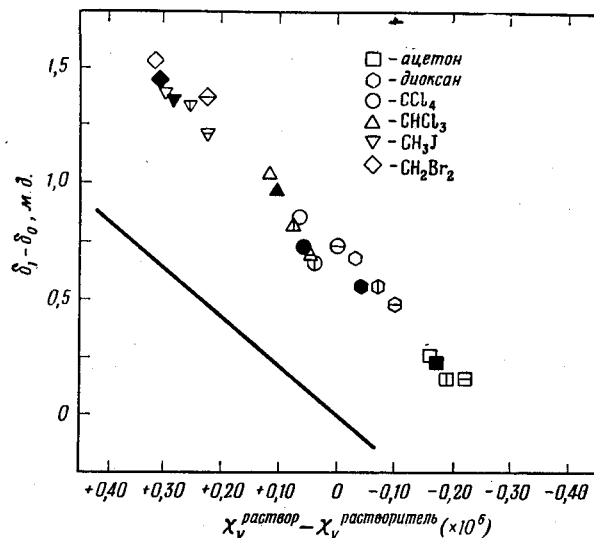


Рис. 181. Зависимость сдвига, обусловленного разбавлением ($\delta_1 - \delta_0$), для ароматических соединений в алифатических растворителях в зависимости от разности объемных восприимчивостей.

Сплошная линия соответствует теоретическому сдвигу, обусловленному объемной восприимчивостью (Ботнер-Бай и Глик [71]).

Растворенные соединения: бензол — светлые значки; толуол — зачерненные значки; хлорбензол — значки с горизонтальной чертой; бензонитрил — значки с вертикальной чертой. Растворители обозначены значками различной формы (см. на рисунке).

изображена зависимость изменения сдвигов, обусловленных разбавлением $\delta_1 - \delta_0$, от разности объемных восприимчивостей растворенного вещества и растворителя $\chi_v^{\text{раствор}} - \chi_v^{\text{растворитель}}$. Сплошная линия, показанная на рисунке, соответствует теоретическим сдвигам, вызванным объемной восприимчивостью (раздел 4-9). Однако для ароматических растворенных соединений экспериментальные значения сдвигов, обусловленных разбавлением, оказываются выше и довольно хорошо ложатся на прямую, которая смещена относительно теоретической приблизительно на 0,65 м. д. Это смещение соответствует сдвигам, характерным для ароматических соединений.

Для многоядерных ароматических соединений влияние разбавления растворителя выражено сильнее, поскольку здесь вклад в общее магнитное взаимодействие с протоном соседней молекулы вносит круговое движение электронов не одного, а нескольких колец молекулы.

В табл. 87 представлены некоторые значения измеренных сдвигов, обусловленных разбавлением, для многоядерных ароматических углеводородов с поправкой на объемную восприимчивость.

Таблица 87

СДВИГИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАЗБАВЛЕНИЕМ, ДЛЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
(с поправкой на объемную восприимчивость)

Соединение	Сдвиг, обусловленный разбавлением, $\delta_1 - \delta_0$, м. д.	Растворитель
Бензол	0,70	CCl ₄
Нафталин	0,93 ^{а)}	Диоксан
Пирен	1,6 ^{б)}	Диоксан

^{а)} Разбавление до 5 мол. % нафталина.
^{б)} Разбавление до 3,8 мол. % пирена.

6. Зависимость сдвига от концентрации соединений, растворенных в ароматических растворителях. Когда ароматическое соединение применяется в качестве растворителя алифатического соединения, то для последнего сдвиги, обусловленные разведением, оказываются аномально большими [71]. Постепенное разбавление раствора ароматическим растворителем ведет к тому, что протонный сигнал постепенно смещается в сторону более сильного поля. Это смещение направлено противоположно описанному выше сдвигу сигнала от растворенного ароматического соединения. Такое различие легко объяснить при помощи модели кольцевого тока; протоны молекул растворенного соединения, расположенные над или под плоскостью ароматических колец ближайших молекул растворителя, будут давать резонансный сигнал при большем значении внешнего поля. Добавление растворителя ведет к тому, что большее число молекул растворенного соединения вступает в тесный контакт с молекулами ароматического растворителя, что влечет за собой увеличение сдвига резонансного сигнала в сторону более сильного поля.

Как и в предыдущем случае, поведение систем такого рода нельзя предсказать, исходя только из поправки на объемную восприимчивость. Это видно из графика, представленного на рис. 182 и выражающего зависимость сдвига, обусловленного

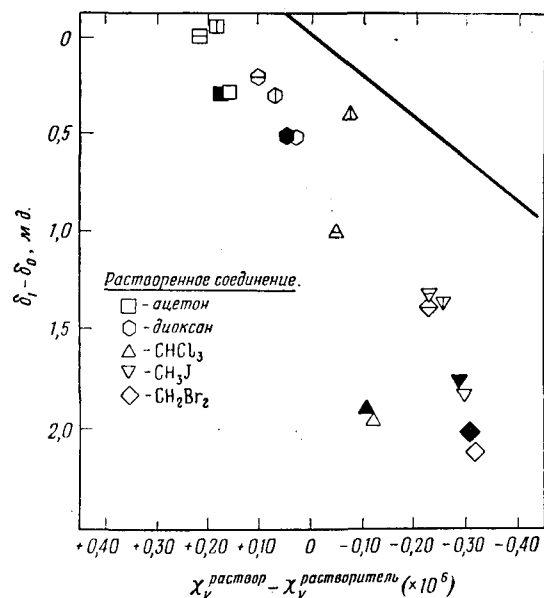


Рис. 182. Сдвиги, обусловленные разбавлением, для некоторых алифатических соединений в ароматических растворителях. Сплошная линия соответствует теоретическому сдвигу, обусловленному объемной восприимчивостью (Ботнер-Бай и Глик [71]).

Растворители: бензол — светлые значки; толуол — зачерненные значки; хлорбензол — значки с горизонтальной чертой; бензонитрил — значки с вертикальной чертой.

разбавлением, для алифатического протона *растворенного* соединения от разности объемных восприимчивостей растворенного соединения и ароматического растворителя. В противоположность зависимости, наблюдаемой для ароматических растворенных соединений и представленной на рис. 181, в данном случае измеренные значения сдвигов, обусловленных разбавлением, лежат *ниже* прямой, соответствующей сдвигам, вызванным объемной восприимчивостью. Точки, отвечающие различным алифатическим растворенным соединениям, дают лишь очень грубое приближение к линейной зависимости величины $\delta_1 - \delta_0$ от разности объемных восприимчивостей. Довольно

большие отклонения, как, например, для хлороформа, можно приписать специфическому взаимодействию молекул (молекулярной ассоциации), которое видоизменяет влияние межмолекулярных магнитных взаимодействий.

16-3. АССОЦИАЦИЯ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

а. Ассоциация с акцепторными группами НХ. Молекулы многих соединений обладают акцепторными свойствами и способны образовывать слабые молекулярные комплексы с ароматическими молекулами. Типичным примером такого соединения является хлороформ. Взаимодействие с ароматическими молекулами влечет за собой значительные сдвиги протонного сигнала хлороформа, изучение которых дает обширный материал для исследования молекулярных взаимодействий в этих системах. Ассоциация молекул хлороформа между собой невелика, и поправка к наблюдаемым значениям химических сдвигов вводится одним из способов, рассмотренных в разделе 15-2. На рис. 183 изображена зависимость величины сдвига протонного сигнала хлороформа от концентрации в мезитиле, 1,2-дихлорбензоле, нитробензоле и 1,3-циклогексадиене. Сигнал от протонов хлороформа в мезитиле явно сдвинут в область более сильного поля. При бесконечном разбавлении этот сдвиг равен 1,40 м. д. Соответствующие сдвиги в бензоле и толуоле имеют тот же порядок величины [374, 31].

Исследование протонного резонанса подобных систем дает некоторые сведения о природе молекулярных комплексов между хлороформом и бензолом (или мезитилом)*. Наличие явно выраженного сдвига в область *более сильных* полей навевает на мысль, что протон хлороформа в комплексе расположен близко к бензольному кольцу, причем так, что вторичное магнитное поле, обусловленное индуцированным кольцевым током, сдвигает сигнал в сторону более сильного поля. Как видно из рис. 68 (стр. 224), для этого необходимо, чтобы протон был расположен вблизи оси шестого порядка ароматического кольца.

Как показано на рис. 183, сигнал от протона хлороформа в растворах 1,2-дихлорбензола также сдвинут в сторону более сильного поля, но величина сдвига много меньше, чем для мезитилена. В то же время нитробензол не дает заметного сдвига (кривая *в* на рис. 183). Известно, что введение заместителей,

* Дополнительные данные, подтверждающие комплексообразование в таких системах, дают диаграммы плавления [374] и инфракрасная спектроскопия [200].

притягивающих электроны, уменьшает способность ароматического углеродного кольца отдавать π -электроны. Однако индуцированный диамагнетизм кольца все же проявляется. Небольшие сдвиги хлороформа в упомянутых выше растворителях можно объяснить другим, конкурирующим видом ассоциации, при котором атомы галоидов и кислородные атомы нитрогруппы

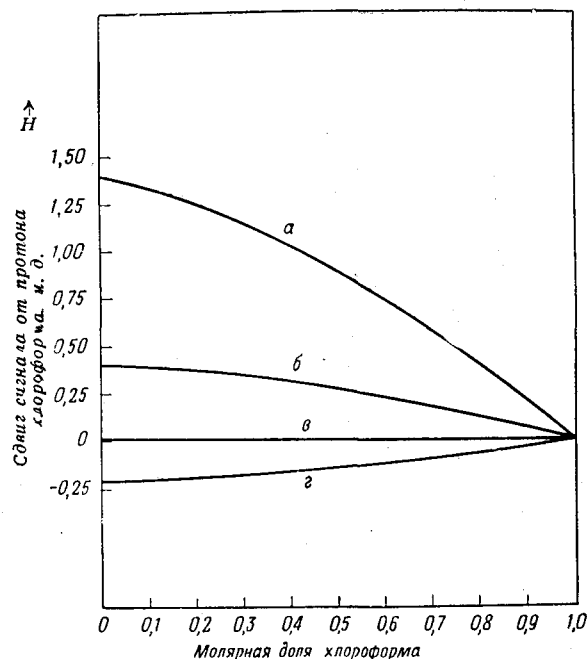


Рис. 183. Зависимость сдвига протонного резонансного сигнала хлороформа от концентрации в различных растворителях по отношению к жидкому хлороформу (Ривс и Шнейдер [374]).

а — мезитилен; б — 1,2-дихлорбензол; в — нитробензол; г — 1,3-циклогексадиен.

молекул растворителя ведут себя как доноры неподеленных электронов для протона хлороформа. Как говорилось в разделе 15-2, ассоциация этого типа (водородная связь) вызывает сдвиг сигнала протона хлороформа в сторону более низкого поля; поэтому сдвиг в область более сильных полей, вызванный индуцированным кольцевым током ароматической молекулы, частично компенсируется.

Для 1,3-циклогексадиена, имеющего две двойные связи, круговые движения электронов невозможны. Наблюдаемый сигнал

от протона хлороформа в этом растворителе сдвинут в область слабых полей (кривая г, рис. 183). Этот сдвиг, который хотя и мал, но тем не менее доступен наблюдению, можно приписать значительному взаимодействию протона хлороформа с π -электронами двойных связей [101, 75, 210].

Заслуживает внимания сдвиг протонного сигнала от гидроксила фенола в зависимости от концентрации при растворении в бензоле. Эта зависимость представлена на рис. 173 (кривая а, стр. 491). Разбавление фенола бензолом вплоть до концентрации 14,6 мол. % вызывает сдвиг сигнала протона группы ОН в сторону более сильного поля примерно на 2,0 м. д. Этот сдвиг, значительно превосходящий соответствующие сдвиги в неароматических растворителях [31], вызван совместным влиянием ароматического растворителя и частичной диссоциацией водородных связей между молекулами фенола.

б. Азулен. Уменьшение концентрации альтернантных ароматических углеводородов, имеющих в спектре ЯМР несколько сигналов, ведет к тому, что каждый протонный сигнал спектра сдвигается в область более слабых полей почти на одну и ту же величину. Наоборот, при уменьшении концентрации раствора неальтернантного углеводорода азулена сдвиги сигналов от различных протонов значительно различаются между собой [403].

Примером этого может служить протонный спектр азулена, приведенный на рис. 89. Из него видно, что группа сигналов типа AB_2 от пятичленного кольца при растворении сдвигается

Таблица 88

сдвиги сигналов протонного резонанса пяти- и семичленных колец азулена, обусловленные разбавлением в диоксане [403] (с поправкой на объемную восприимчивость)

Сигнал	Концентрация азулена, мол. %			$\delta_1 - \delta_0$, а) м. д.
	100	20	3	
От пятичленного кольца б)	—3,52	—4,23	—4,33	0,81
От семичленного кольца б)	—3,67	—4,65	—4,90	1,23

а) Приведенные значения сдвигов, обусловленных разбавлением, отнесены не к бесконечному разбавлению, а к разбавлению до 3 мол. %.

б) Измеренные значения сдвигов приведены для каждого случая в м. д. по отношению к диоксану и относятся к сигналу б спектра пятичленного кольца и к сигналу А спектра семичленного кольца (обозначения см. на рис. 89, стр. 313).

иначе, чем сигналы протонов семичленного кольца. При изменении концентрации смещения протонных сигналов для пятичленного и для семичленного колец можно измерять отдельно; их значения приводятся в табл. 88. Из таблицы видно, что при разбавлении до 3 мол. % спектр семичленного кольца сдвигается в область более слабых полей на 1,23 м. д., а спектр пятичленного кольца сдвигается всего лишь на 0,81 м. д. Аналогичные результаты получены для ацеплейядила [403], в котором сдвиг, обусловленный разбавлением, составляет 1,4 м. д. для пятичленного кольца и 1,8 м. д. для шести- и семичленного колец.

Чтобы объяснить различие сдвигов спектров пяти- и семичленных колец, необходимо предположить наличие специфического межмолекулярного взаимодействия, отсутствующего в случае альтернантных ароматических углеводов. Возможно, что существует преимущественная взаимная ориентация соседних молекул, при которой длинные молекулярные оси имеют тенденцию устанавливаться параллельно. Эта модель подтверждается структурным анализом кристаллического азулена [385, 436].

ГЛАВА 17

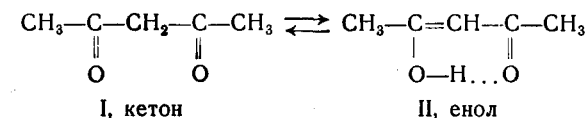
КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

17-1. ИССЛЕДОВАНИЕ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Применяя методику высокого разрешения спектров ЯМР для исследования кето-енольной таутомерии, можно получить довольно простым и прямым путем новые ценные данные. Этот аспект применения метода ЯМР пока еще не был широко исследован, однако было проведено достаточно измерений главным образом на 2,4-пентандионе (ацетилаcetоне), чтобы показать плодотворность этого метода.

Кето-енольное равновесие в β-дикетонах и β-кетоксидах было изучено Мейером при помощи титрования бромом [283, 96]. Это — существенно химический метод, и при его применении могут возникнуть некоторые сомнения в том, не нарушает ли эксперимент в некоторой мере равновесие в системе. Применялись различные оптические методы, основанные на исследованиях инфракрасных [239, 345] и ультрафиолетовых спектров поглощения [151, 74] и на измерениях показателей преломления [284]. Вследствие того что в некоторых случаях характер спектра данного изучаемого соединения может быть довольно сложным, эти методы не всегда применимы или недостаточно чувствительны. Однако, так же как и метод ЯМР, они имеют то преимущество, что являются физическими методами и, следовательно, не могут нарушать таутомерное равновесие в исследуемой системе.

Таутомерное равновесие ацетилаcetона можно изобразить следующим образом:



где енольная форма может иметь внутреннюю водородную связь. Спектр протонного магнитного резонанса чистого жидкого ацетилаcetона изучали Джаррет, Садлер и Шулеры [208], Бхар [42] и Ривс [373]. Характерный спектр воспроизведен на рис. 184. Измерения относительных химических сдвигов и показанная трактовка спектра принадлежат Ривсу [373]. Два

сигнала —13,6 и —3,6 м. д., имеющие равные интенсивности, принадлежат соответственно группам ОН и =СН— енольной формы. Сигнал гидроксильной группы несколько уширен. Сигналы крайние справа (в области сильного поля) обусловлены метильными группами, причем сигнал группы СН₃ енольной формы (II), служивший опорным при измерениях химических сдвигов, расположен в области несколько более сильного поля, чем сигнал группы СН₃ кетоформы (I). Сигнал —1,6 м. д. принадлежит группе —СН₂— кетоформы.

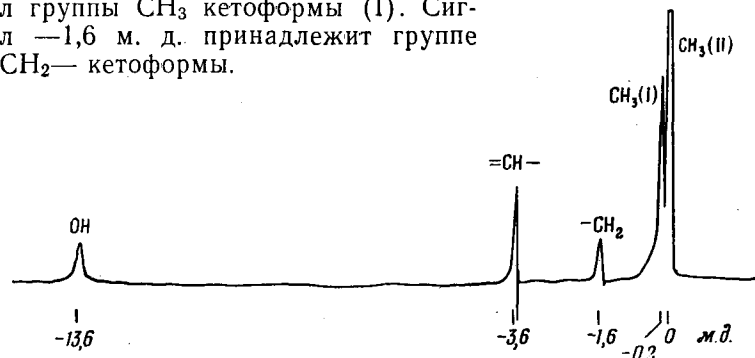
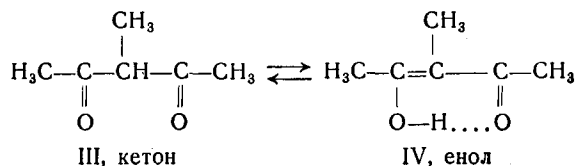


Рис. 184. Спектр протонного резонанса (при 40 Мгц) чистого 2,4-пентандиона (ацетилаcetона) при комнатной температуре, в котором проявляются отдельные сигналы от кетонного (I) и енольного (II) таутомеров.

Так как сигналы от разных групп в этом простом спектре хорошо разделены, то относительные интенсивности индивидуальных сигналов легко измерить и определить относительные концентрации кетонной и енольной форм. Необычно большой химический сдвиг группы ОН енольной формы II несколько неожидан. Он представляет собой наибольший сдвиг в сторону слабого поля, наблюдавшийся когда-либо для группы ОН (в том числе и для группы ОН карбоновых кислот). Несомненно, что это частично связано с образованием внутренней водородной связи.

Спектр 3-метил-2,4-пентандиона, измеренный Джарретом, Садлером и Шулером [208], показан на рис. 185. Равновесие между двумя таутомерами можно изобразить следующим образом:



Отождествление спектра производится непосредственно. Сигналы 1 и 2 возникают от протонов метильной группы, присоединенной к атому углерода 3 кетоформы III. Сигнал представляет собой дублет вследствие спин-спинового взаимодействия этих протонов с единственным протоном, присоединенным к третичному атому углерода. В енольной форме IV такого протона нет, и, следовательно, сигнал, принадлежащий протонам метильной группы, присоединенной к атому углерода 3, будет синглетным.

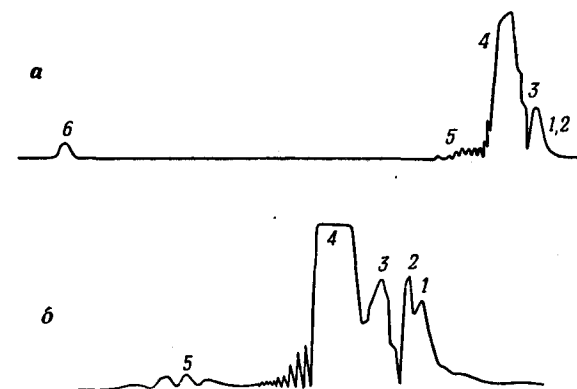


Рис. 185. Спектр ЯМР 3-метил-2,4-пентандиона (при 30 Мгц, развертка магнитного поля справа налево) (Джаррет, Садлер и Шулеры [208]).

а — полный спектр; б — часть спектра а, расположенная в области более сильного поля, снятая при более высоком разрешении.

Его отождествляют с пиком 3 (рис. 185, б). Пик 4 относят к концевым метильным группам обеих форм, а область спектра 5 — к группе —СН— кетоформы III. Сигнал 5 представляет собой квартет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием протона группы —СН— с протонами метильной группы, присоединенной к этому же атому углерода. Как и в ацетилаcetоне, сигнал, принадлежащий группе ОН енольной формы (пик 6), значительно сдвинут в область меньших значений напряженности.

17-2. КЕТО-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

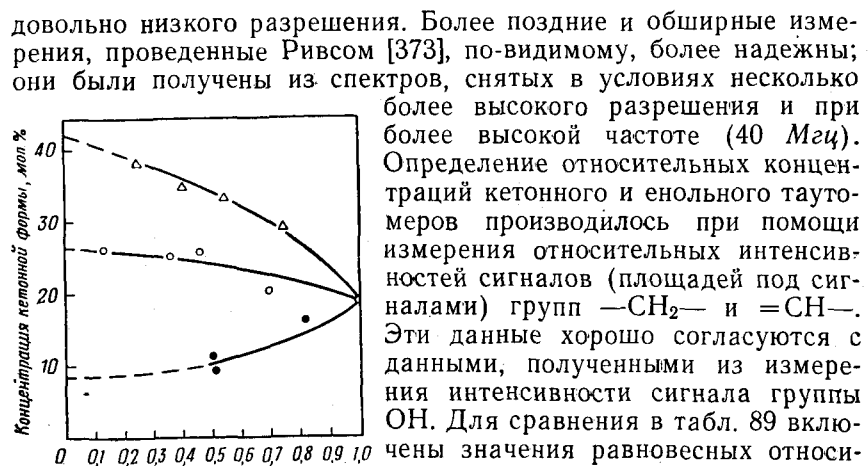
Джаррет, Садлер и Шулеры [208], Бхар [42] и Ривс [373] определили относительные концентрации кетонной и енольной таутомерных форм в чистом жидком ацетилаcetоне при комнатной температуре путем измерения интенсивностей сигналов

ЯМР. Результаты представлены в табл. 89. Измерения Бхара не включены в таблицу, так как они основывались на спектре

Таблица 89

ИЗМЕРЕНИЯ КЕТО-ЕНОЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ (ПРИ 25°)

Соединение	Концентрация кетонного таутомера, %		
	титрование бромом [283]	метод ЯМР	
		из работы [208]	из работы [373]
2,4-Пентандион	24	15	18,6 ± 0,6
3-Метил-2,4-пентандион . .	68,5	70	



Молярная доля ацетилацетона

Рис. 186. Действие растворителей на keto-енольное равновесие ацетилацетона по данным ЯМР (Ривс [373]).

△ — пирыл; ○ — уксусная кислота; ● — циклогексан.

Было изучено также влияние температуры на keto-енольное равновесие [373]. Измерения протонного резонанса производились в интервале температур от -16° до $+116^\circ$. По наклону кривой зависимости $\lg(C_2/C_1)$ от $1/T$, где C_1 и C_2 — молярные доли соответственно кетонной и енольной форм в равновесной

системе при температуре T , была найдена энтальпия keto-енольного превращения, равная 2700 ± 100 кал/моль. Это значение заметно больше соответствующих значений, полученных из инфракрасных спектров в разбавленном растворе и в газовой фазе [345].

Действие растворителей. Растворители могут смещать keto-енольное равновесие либо путем изменения диэлектрической постоянной системы, либо путем предпочтительного образования водородной связи между молекулами растворителя и одним из таутомеров. Рис. 186 иллюстрирует влияние изменения концентрации циклогексана, уксусной кислоты и пирыла на

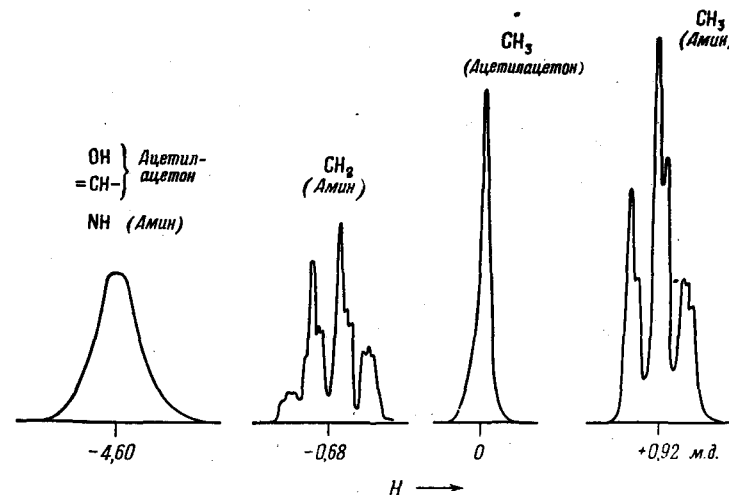


Рис. 187. Спектр протонного резонанса эквимольной смеси ацетилацетона и диэтиламина. Все сигналы записаны при одинаковой скорости развертки, но при различном усилении приемника (Ривс и Шнейдер [375]).

keto-енольное равновесие в ацетилацетоне [373]. Инертный растворитель циклогексан имеет меньшую диэлектрическую постоянную, чем ацетилацетон. Это благоприятствует образованию енольной формы как менее полярной из двух таутомерных форм. Можно полагать, что уксусная кислота образует сильные водородные связи с енольной формой, которая, подобно уксусной кислоте, имеет карбонильную и гидроксильную группы. Однако добавление уксусной кислоты к ацетилацетону не оказывает заметного влияния на keto-енольное равновесие. Следовательно, молекулы уксусной кислоты, вследствие самоассоциа-

ции с образованием главным образом циклических димеров, ведут себя в значительной степени как инертная среда. Добавление пиррола смещает равновесие в сторону более высоких концентраций кетонного таутомера.

Такие сильно основные растворители, как триэтиламин и диэтиламин, оказывают значительное влияние на кето-енольное равновесие. В области концентраций ацетилацетона в триэтиламине до 87 мол. % спектр ЯМР свидетельствует о полном превращении в енольный таутомер [373]. Это означает, что происходит сильное взаимодействие путем образования водородных мостиков между атомом азота амина и группой ОН енольного таутомера. Это подтверждается очень большим — больше чем на 7 м. д. — смещением сигнала протонного резонанса гидроксильной группы в сторону более сильного поля, наблюдающимся при разбавлении ацетилацетона триэтиламином.

На сильное взаимодействие между диэтиламином и ацетилацетоном указывает образование молекулярного комплекса, происходящее при смешении эквимольных количеств обоих соединений с выделением тепла [375]. На рис. 187 показан спектр протонного резонанса комплекса, снятый при температуре несколько выше его точки плавления (41,5°). Ацетилацетон дает только два сигнала: один принадлежит протонам метильных групп, второй широкий размытый сигнал возникает от протонов групп ОН и =СН— ацетилацетона и группы NH амина.

17-3. ЯВЛЕНИЯ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследования ЯМР в системах с ацетилацетоном [375, 405] обнаружили два типа протонного обмена. В обмене первого типа участвует только гидроксильная группа енольного таутомера, в то время как обмен второго типа имеет более общий характер и включает в себя весь процесс кето-енольного превращения в целом. При определенных условиях можно изучить скорости этих процессов протонного обмена.

Существование протонного обмена, в котором участвует группа ОН енольной формы чистого ацетилацетона, следует из эквивалентности метильных групп енольного таутомера, проявляющейся в спектре ЯМР (рис. 184). Эта эквивалентность может возникать по причине быстрого обмена протонами между двумя атомами кислорода енольного таутомера. Спектр протонного резонанса раствора ацетилацетона в уксусной кислоте, снятый при комнатной температуре, содержит отдельные сигналы от группы ОН енольной формы и от группы ОН уксусной

кислоты [405]. Однако уширение обоих сигналов указывает на то, что происходит протонный обмен, в котором участвуют обе группы. При повышении температуры скорость протонного обмена увеличивается, и, как видно по спектрам, воспроизведенным на рис. 188, отдельные сигналы групп ОН сливаются в один сигнал. Это происходит приблизительно при 64°. Время жизни протона τ в каждом из чередующихся состояний, рассчитанное по формуле (10-30), при этой температуре равно $1,5 \cdot 10^{-3}$ сек. При более низкой температуре обмен происходит медленно, по-видимому, вследствие предпочтительной самоассоциации компонентов раствора, причём в енольном таутомере образуется сильная внутримолекулярная водородная связь, а уксусная кислота сильно димеризована.

Сам процесс кето-енольного превращения можно рассматривать как процесс протонного обмена в том смысле, что протон передается от атома углерода к атому кислорода и обратно. При комнатной температуре этот процесс, очевидно, происходит сравнительно медленно, так как спектр ЯМР ацетилацетона (рис. 184) состоит из отдельных узких линий, принадлежащих индивидуальным таутомерам. Если бы можно было в достаточной мере ускорить кето-енольное превращение, то отдельные сигналы от двух таутомеров слились бы в один «усредненный» сигнал. Для этого требуется, чтобы величина τ имела порядок $5 \cdot 10^{-4}$ сек*. Прямые измерения скорости конверсии ацетилацетона, проведенные Бхаром [41], указывают, что величина τ при комнатной температуре имеет порядок нескольких минут. При нагревании до 150° τ не уменьшается столь значительно, чтобы вызвать уширение сигналов или их слияние [375].

В растворах ацетилацетона в ди- или в триэтиламине не только сильно смещается кето-енольное равновесие, но также, по-видимому, увеличивается скорость таутомерного превращения [375]. Таким образом, можно считать, что протонный спектр ацетилацетона в диэтиламине, показанный на рис. 187, представляет собой спектр, «усредненный» в результате быстрого протонного обмена. Однако для интерпретации спектра необходимо предположить, что время жизни кетонного таутомера гораздо меньше, чем время жизни енольного таутомера. Довольно широкий сигнал в области слабого поля в спектре на рис. 187 можно приписать группам ОН и =СН— енольного таутомера и группе NH амина. Уширение сигнала и отсутствие тонкой структуры указывает на то, что протоны этих трех групп одно-

* Это значение следует из соотношения (10-30) и соответствует расстоянию между сигналами енольной группы ОН и кетонной группы —СН₂— ~ 480 гц, измеренному при 40 Мгц (рис. 184).

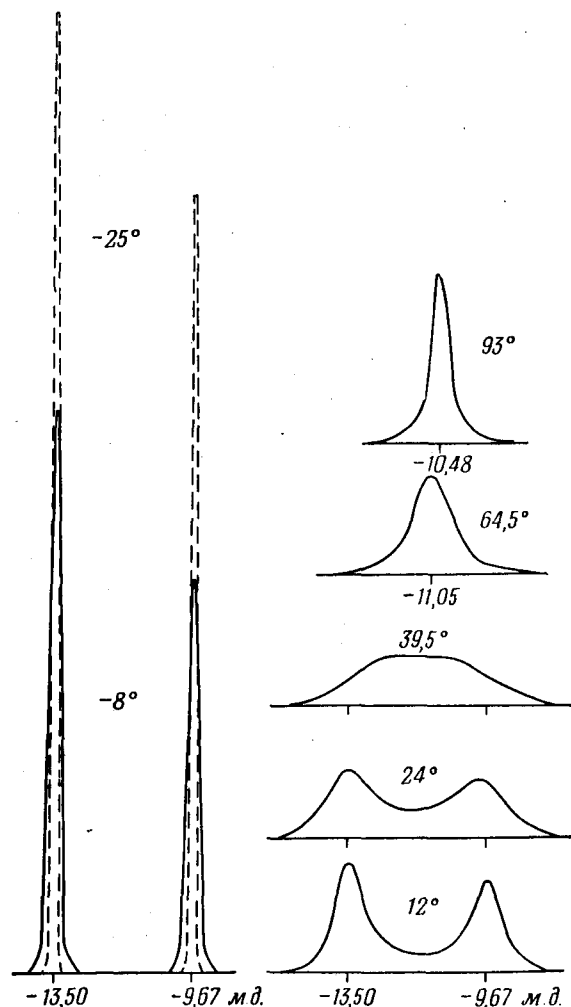


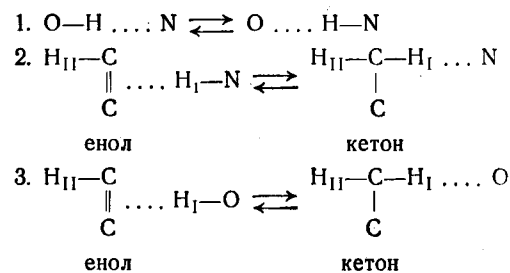
Рис. 188. Влияние температуры на обмен протонами между уксусной кислотой и енольным таутомером ацетилацетона (Шнейдер и Ривс [405]).

Показаны только сигналы группы OH в спектре протонного резонанса раствора. Химические сдвиги приведены по отношению к сигналу метильной группы енольного таутомера. Концентрация ацетилацетона в растворе 58 мол. %.

временно принимают участие в обмене. Это подтверждает резонансный спектр раствора комплекса 1:1 диэтиламина с ацетилацетоном в четыреххлористом углероде при концентрации комплекса 15 мол. %. Соответствующий сигнал, расположенный

в области слабого поля (см. рис. 189), расщеплен на два сигнала с отношением интенсивностей 2:1. Этот сигнал должен, таким образом, принадлежать по крайней мере трем протонам. Сигнал —3,43 м. д., относительная интенсивность которого равна 1, можно приписать группе =CH— енольного таутомера. Сигнал с относительной интенсивностью 2 в области более слабого поля должен тогда принадлежать группе OH енольной формы и группе NH амина, причем между этими двумя группами происходит быстрый обмен протонами. Из спектров ЯМР, снятых при различных температурах, следует (рис. 189), что нагревание раствора приводит к слиянию двух сигналов. Это означает наличие протонного обмена между группой =CH— енольной формы и группами OH и NH; этот обмен, однако, происходит не так быстро, как обмен между двумя последними группами.

Быстрый обмен протонами между группами NH и OH упомянутой выше системы можно было ожидать; однако вовлечение группы =CH— енольного таутомера в общий процесс обмена довольно неожидан. Возможное объяснение этого факта заключается в том, что обмен происходит через кетонный таутомер как через промежуточное состояние, время жизни которого мало. Если полагать, что все процессы обмена протона происходят через структуры с водородными связями (раздел 15-6), причем протон передается к неподеленной электронной паре или к электронам π -связи [405], то могут происходить следующие процессы обмена:



Процесс (3) представляет собой обычный процесс keto-енольного превращения; оба процесса (2) и (3) включают в себя кетонный таутомер как промежуточное «обменное» состояние. Это обуславливает эквивалентность протонов H_I и H_{II} , которые оба, таким образом, могут принимать участие в процессе обмена.

Согласно данному выше объяснению, диэтиламин ускоряет keto-енольное превращение благодаря сильному взаимодействию

с енольным таутомером через водородные мостики, что облегчает быстрый протонный обмен. В этом отношении триэтиламин несколько менее эффективен, вероятно, потому, что у него нет своего собственного протона, способного к обмену.

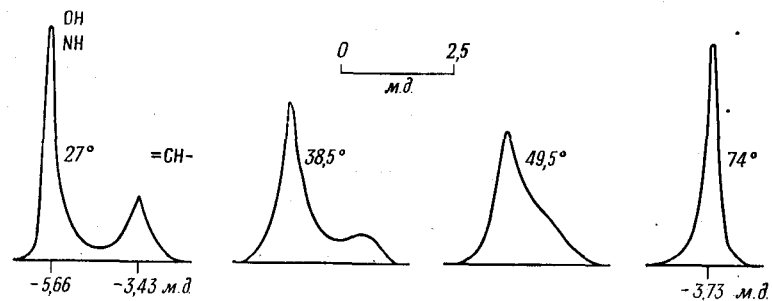


Рис. 189. Сигналы протонного резонанса групп OH, =CH— и NH эквимольной смеси ацетилацетона и диэтиламина, растворенных в CCl_4 . Химические сдвиги приведены по отношению к сигналу метильной группы енольного таутомера (Ривс и Шнейдер [375]).

Протонный спектр ацетилацетона в триэтиламине показывает довольно широкие сигналы от групп OH и =CH— енольного таутомера [375]. Нагревание раствора приводит к дальнейшему уширению, но скорость протонного обмена недостаточно велика, чтобы вызвать слияние сигналов в один усредненный сигнал.

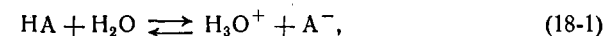
ГЛАВА 18

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

18-1. РАВНОВЕСИЕ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Одним из наиболее ранних химических приложений ядерного магнитного резонанса было исследование равновесий диссоциации в водных растворах электролитов, дающих водородсодержащие ионы. Впервые протонный резонанс для некоторых обычных сильных кислот и оснований был исследован Гутовским и Сайка [172]. Одновременно Масуда и Канда [264, 265] исследовали спектры ЯМР других ядер, содержащихся в растворах.

Спектр протонного резонанса для всех исследованных кислот состоит из одной линии, химический сдвиг которой зависит от концентрации. Так как в растворе присутствует несколько видов частиц, то такой спектр указывает на наличие быстрого протонного обмена. Если равновесие диссоциации записать в виде



то каждый протон будет делить время своего пребывания между недиссоциированными молекулами HA, молекулами растворителя — воды и ионами гидроксония H_3O^+ (и возможно также ионами A^- , если последние еще содержат протоны). Таким образом, из общих соображений, изложенных в гл. 10, следует, что частота обмена между этими частицами должна быть значительно больше, чем расстояние между сигналами отдельных частиц (измеренное в герцах), которое наблюдалось бы, если бы не было обмена. Это дает нижний предел для скорости таких процессов от 10^2 до 10^3 сек^{-1} .

Положение самой единичной линии соответствует среднему из резонансных частот отдельных частиц, и изменение положения линии с концентрацией зависит поэтому от степени диссоциации кислоты. То же самое применимо к резонансным частотам других ядер, присутствующих в растворах (например, Cl^{35} в растворах HCl).

а. Одноосновные кислоты. Для количественного исследования зависимости сдвига от концентрации начнем с предположения

о полной диссоциации. Если x — стехиометрическая молярная доля кислоты, то количество ионов гидроксония H_3O^+ на моль будет равно Nx , причем остается $N(1-2x)$ молекул воды на моль. Таким образом, доля протонов, находящихся в ионах гидроксония, будет равна:

$$p = \frac{3x}{3x + 2(1-2x)} = \frac{3x}{2-x}. \quad (18-2)$$

Если химический сдвиг δ можно рассматривать как соответствующее среднее из химических сдвигов иона гидроксония $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и молекулы воды $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, то

$$\delta = p\delta_{\text{H}_3\text{O}^+} + (1-p)\delta_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (18-3)$$

В подобных случаях удобно измерять химические сдвиги по отношению к чистой воде, в силу чего δ будет пропорционально доле протонов в ионе гидроксония:

$$\delta = p\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (18-4)$$

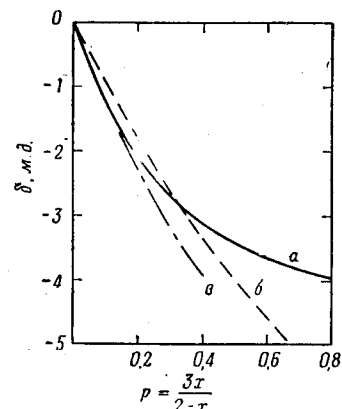


Рис. 190. Сдвиги протонного резонанса в водных растворах некоторых сильных одноосновных кислот (Худ, Редлих и Рейлли [196]).

a — HNO_3 ; b — HClO_4 ; $в$ — HCl .

роксония, который был бы одинаковым для всех кислот. Действительные значения, которые нашли Худ, Редлих и Рейлли для азотной, соляной и хлорной кислот, составляют соответственно —11,8; —11,4 и —9,2 м.д. Разница в значениях, полученных для хлорной кислоты и для других кислот, свидетельствует об ограниченности указанных представлений и может быть объяснена влиянием отрицательного иона на резонанс протонов молекул воды, находящихся вблизи него.

Отклонения от прямолинейной зависимости при более высоких концентрациях кислот также связаны с какой-то формой взаимодействия между протонами и анионами. Эти отклонения можно объяснить, приняв, что происходит неполная диссоциация. Пусть α — степень диссоциации ($\alpha < 1$). Тогда молярная доля ионов гидроксония равна αx и молярная доля недиссоциированных молекул кислоты — $(1-\alpha)x$. Выражение (18-4) для химического сдвига при этом можно заменить следующим выражением:

$$\delta = \alpha p \delta_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{1}{2}(1-\alpha)p\delta_{\text{HA}}. \quad (18-5)$$

Если $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ известно, то при помощи формулы (18-5) можно вычислить α . Следует, однако, подчеркнуть упрощенность этой модели, так как при более высоких концентрациях могут играть роль другие формы взаимодействия между ионами.

Другую оценку кажущейся степени диссоциации α можно получить из данных о сдвигах сигналов магнитного резонанса других ядер. Подобные исследования провели Масуда и Канда [264, 265]. Например, при измерении резонанса N^{14} в азотной кислоте они выбрали в качестве опорного сигнал от сольватированного иона NO_3^- и затем сравнили наблюдаемый сдвиг δ со сдвигом безводной кислоты HNO_3 . Если α — степень диссоциации, то, пренебрегая другими взаимодействиями между ионами, аналогично предыдущему найдем:

$$\delta = \delta_{\text{HNO}_3}(1-\alpha). \quad (18-6)$$

Сдвиги резонанса N^{14} несколько больше, чем сдвиги протонного резонанса, причем сигнал от безводной кислоты HNO_3 смещен в сторону более сильного поля на 52 м.д. от сигнала NO_3^- в разбавленном растворе.

На рис. 191 приведены полученные таким образом степени диссоциации азотной кислоты и для сравнения соответствующая кривая, полученная из данных об интенсивностях линий

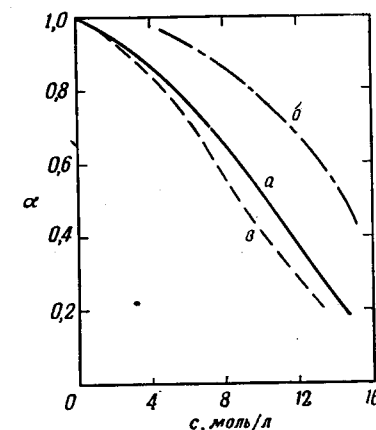


Рис. 191. Степень диссоциации азотной кислоты, оцененная по данным различных методов.

a — протонный резонанс [172]; $б$ — резонанс N^{14} [265]; $в$ — спектр комбинационного рассеяния (интенсивности линий) [372].

в спектре комбинационного рассеяния [372]. Значения, полученные методом ядерного магнитного резонанса, лежат несколько выше значений, полученных вторым методом.

Из зависимости α от концентрации можно получить приближенную величину термодинамической константы диссоциации K . Экстраполируя логарифм величины

$$K\beta = \frac{a}{c(1-\alpha)} \quad (18-7)$$

(где a — активность азотной кислоты, c — концентрация, моль/л, β — коэффициент активности недиссоциированных молекул кислоты) к нулевой концентрации, Худ, Редлих и Рейлли [196] получили $K = 22$. Близкое совпадение этой величины со значением $K = 21$, полученным из данных о спектрах комбинационного рассеяния, в значительной степени случайно. Аналогичными измерениями те же авторы [196] получили $K = 38$ для хлорной кислоты, $K = 1,8$ для трифторуксусной кислоты и $K = 1,1$ для гептафтормасляной кислоты.

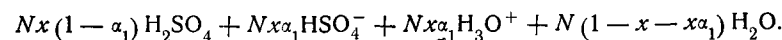
Масуда и Канда [265] исследовали также сдвиги резонанса Cl^{35} , Br^{81} и J^{127} в водных растворах хлористоводородной, бромистоводородной и йодистоводородной кислот в зависимости от концентрации. Было обнаружено, что все эти сигналы по мере увеличения концентрации смещаются в сторону более слабого поля, что указывает на присутствие недиссоциированных частиц или каких-либо ионных пар. Направление сдвига означает, что константа экранирования для иона Cl^- больше, чем для атома Cl в молекуле HCl . Это согласуется с общей теорией химических сдвигов; гидратированный ион Cl^- обладает более близким к сферическому распределением электронного облака.

Те же авторы [265] получили также интересные данные о ширине линий в этих кислотных системах. Ширина сигнала резонанса Cl^{35} в хлорной кислоте увеличивается от 0,12 гс в разбавленном растворе до 0,67 гс в безводной кислоте. Это можно понять, если рассмотреть механизм электрической квадрупольной релаксации для ядер Cl^{35} . В образующихся при диссоциации кислоты ионах ClO_4^- ядра хлора находятся в поле тетраэдрической симметрии и не испытывают на себе действия градиента электрического поля, так что квадрупольная релаксация будет играть относительно малую роль. Однако в недиссоциированной молекуле HClO_4 эта симметрия нарушена, и время спин-решеточной релаксации уменьшено, что приводит к уширению сигнала. Аналогичные результаты были получены для резонансных сигналов ядер Cl^{35} , Br^{81} , J^{127} в галоидоводородных

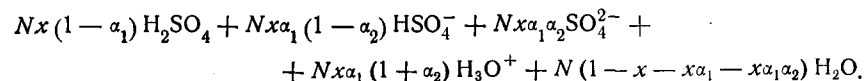
кислотах. В этих соединениях сферическая симметрия ионов нарушается при образовании молекул или ионных пар*.

б. Серная кислота. Методом ЯМР исследована только одна двухосновная кислота, именно, серная кислота (Гутовский и Сайка [172], Морин, Полетт и Хобс [290], Худ и Рейлли [197]). На рис. 192 показана зависимость от молярной доли H_2SO_4 химического сдвига протонного резонанса (в м. д. по отношению к сигналу чистой воды с учетом поправок на объемную восприимчивость).

Теоретическая интерпретация усложнена возможностью второй степени диссоциации. Если обозначить молярную долю серной кислоты через x , степень диссоциации H_2SO_4 на HSO_4^- и H_3O^+ через α_1 , степень диссоциации HSO_4^- на SO_4^{2-} и H_3O^+ через α_2 , то можно получить выражение для зависимости сдвига линии от концентрации, подобное выражениям, применяемым к одноосновным кислотам. Рассмотрим один моль раствора, содержащий 2N протонов. Если принимать во внимание только диссоциацию на HSO_4^- и H_3O^+ , то раствор будет иметь следующий состав:



Если учесть и вторую степень диссоциации, то раствор будет иметь следующий состав:



Следовательно, результирующий химический сдвиг равен:

$$\frac{\delta}{x} = (1-\alpha_1)\delta_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \frac{1}{2}\alpha_1(1-\alpha_2)\delta_{\text{HSO}_4^-} + \frac{3}{2}\alpha_1(1+\alpha_2)\delta_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (18-8)$$

* Изучение спектра ЯМР и расчет функции кислотности и молекулярного состава плавиковой кислоты был выполнен в работе [506]. — Прим. ред.

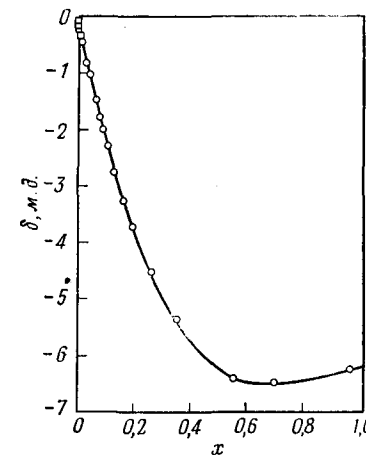


Рис. 192. Сдвиги протонного резонанса в водных растворах серной кислоты.

○ данные Худа и Рейлли [197]; □ данные Морина, Полетта и Хобса [290].

Худ и Рейлли приняли, что $\delta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — сдвиг 100%-ной серной кислоты, т. е. —6,15 м. д. Для расчета степеней диссоциации α_1 и α_2 они воспользовались следующим уравнением:

$$\frac{\delta}{x} = -6,15 - 8,10\alpha_1 - 25\alpha_1\alpha_2. \quad (18-9)$$

Значение —8,10 получено в предположении, что в пределе при $x = 1$ равновесие $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ полностью смещено вправо. Значение —25 было выбрано потому, что оно дает

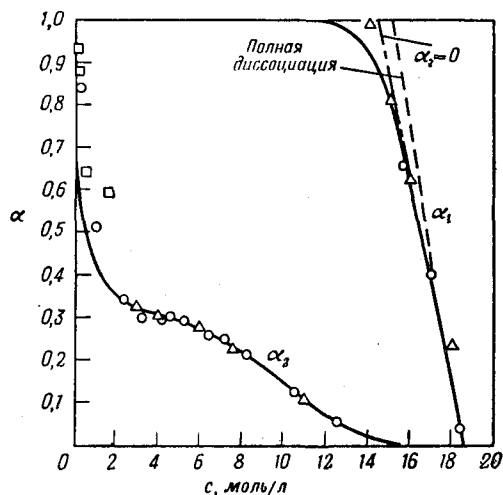


Рис. 193. Степени диссоциации серной кислоты.

○ данные Худа и Рейлли [197]; □ данные Морина, Полетта и Хобса [290]; △ данные Юнга [472].

наилучшее согласие с данными Юнга [472], который исследовал диссоциацию серной кислоты, измеряя интенсивности линий в спектре комбинационного рассеяния. Это соответствует значению $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+} = -13,1$ м. д., которое можно сравнить с значениями —11,8; —11,4; —9,2 м. д., полученными для одноосновных кислот. Значения α_1 и α_2 были найдены в предположении, что существует небольшая область промежуточных концентраций, в которой диссоциация HSO_4^- ($\alpha_2 > 0$) существенна, а диссоциация H_2SO_4 происходит не полностью ($\alpha_1 < 1$). Результаты показаны на рис. 193; на том же графике нанесены данные Юнга по спектрам комбинационного рассеяния [472].

в. Гидроокиси натрия и калия. Гутовский и Сайка [172] наблюдали протонный резонанс в водных растворах NaOH и KOH. Хотя область наблюдения была ограничена растворимостью, было установлено, что с повышением концентрации сигнал сдвигается в область более слабого поля. Кроме того, предельные наклоны в разбавленных растворах были одинаковыми в пределах ошибки эксперимента. Подобно тому, как измерения кислот дают сведения о протонном резонансе H_3O^+ , так и предельный наклон в этом случае дает химический сдвиг иона гидроксила OH^- .

Если x — молярная доля NaOH или KOH, то в предположении полной диссоциации доля протонов, существующих в виде OH^- , равна:

$$p = \frac{x}{2-x} \quad (18-10)$$

и для химического сдвига находим:

$$\delta = p \delta_{\text{OH}^-}. \quad (18-11)$$

Предельный наклон дает значение для δ_{OH^-} около —10 м. д.

Гутовский и Сайка обнаружили, что в области более высоких концентраций смещение сигнала в сторону слабого поля гораздо меньше у растворов NaOH, чем у KOH. Это наводит на мысль о том, что образуются ионные пары Na^+OH^- . Авторы предположили, что это обусловлено более сильным электростатическим взаимодействием в случае иона Na^+ , имеющего меньшие размеры.

г. Ионы гидроксония и гидроксила. Если интерпретировать химические сдвиги в разбавленных растворах кислот и оснований простым изложенным выше способом, то мы приходим к заключению, что линии протонного резонанса как H_3O^+ , так и OH^- ионов при комнатной температуре смещены в сторону слабого поля примерно на 10 м. д. от линии жидкой воды. Смещение сигналов как положительного, так и отрицательного ионов в область слабого поля трудно объяснить, если их рассматривать как изолированные системы. Сопоставление со сдвигом сигнала от свободного протона (27 м. д. в сторону слабого поля от сигнала воды) привело Гутовского и Сайка [172] к выводу, что ионный характер связей OH в ионе H_3O^+ примерно равен одной трети (при положительно заряженном атоме водорода). Однако этим нельзя объяснить смещение сигнала иона OH^- .

Вероятно, столь большие сдвиги в область более слабого поля можно объяснить только, если принять во внимание влия-

ние окружения ионов. Во-первых, измеряемый сдвиг возникает не только вследствие отличия электронного окружения протона (или протонов) в самом ионе от электронного окружения протонов в воде, но также и в результате любого дополнительного воздействия на окружающие молекулы воды. Во-вторых, ионы несомненно сильно гидратированы, а на основании исследований водородной связи (гл. 15) установлено, что этот тип ассоциации приводит к большим сдвигам в сторону слабых полей. Вследствие этого выводы об электронной структуре ионов, сделанные из данных об их химических сдвигах, могут быть необоснованными.

18-2. РАСТВОРЫ ДИАМАГНИТНЫХ СОЛЕЙ

Шулери и Альдер [421] исследовали влияние большого числа диамагнитных солей на протонный резонанс воды. Во всех случаях наблюдалась только одна линия, и за несколькими исключениями, отмеченными ниже, ширина линий не была значительно больше, чем для чистой воды. Наблюдались смещения сигнала по отношению к сигналу для чистой воды как в сторону больших, так и меньших значений напряженности поля (рис. 194).

Так как в спектре наблюдается только один сигнал, то значение химического сдвига протонного резонанса в любом растворе представляет собой среднее по различным возможным положениям молекулы воды, именно по нормальным положениям, отвечающим «чистой жидкости», и положениям в непосредственной близости от положительных и отрицательных ионов. Ясно, что при достаточно низких концентрациях влияние ионов двух типов можно рассматривать отдельно и ввести, таким образом, понятие сдвига на моль ионов. Такой прием аналогичен разделению теплот и энтропий сольватации, полученных для различных солей, на составляющие, относящиеся к ионам каждого данного типа. При этом необходимо произвольно выбрать одно значение для установления относительной шкалы. Шулер и Альдеру удалось все их данные (не скорректированные на объемную восприимчивость) в пределах ограничений, создаваемых экстраполяцией и ошибками эксперимента, выразить формулой

$$\delta = m(n^+\delta^+ + n^-\delta^-), \quad (18-12)$$

где δ^+ и δ^- — относительные молярные сдвиги, вызываемые положительными и отрицательными ионами соответственно, n^+ и

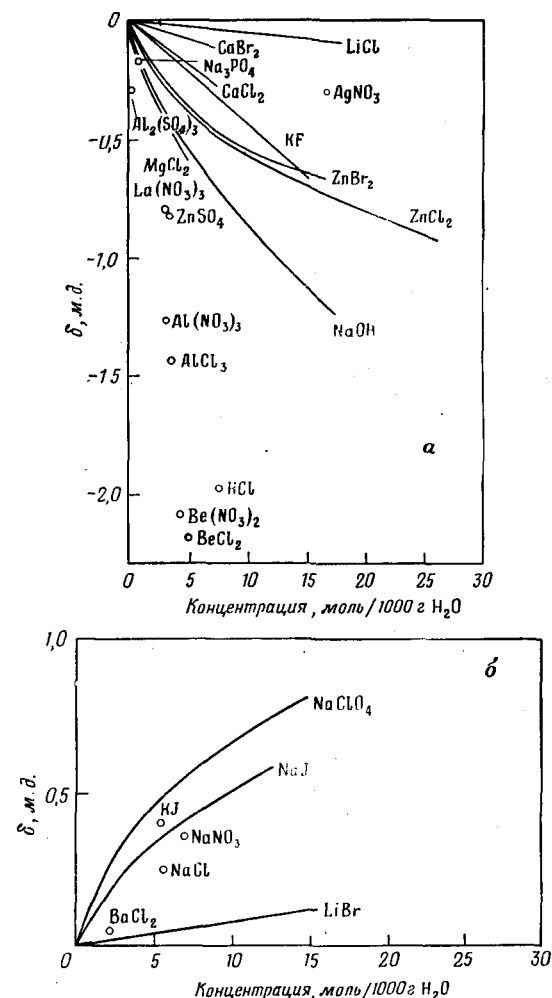


Рис. 194. Химические сдвиги протонного резонанса в водных растворах электролитов (Шулери и Альдер [421]).

a — в сторону более слабых полей; b — в сторону более сильных полей.

n^- — числа молей катионов и анионов, образованных при диссоциации 1 моля соли, m — концентрация, моль/1000 г H_2O . В табл. 90 приведены значения δ^+ и δ^- , основанные на выбранном произвольном значении сдвига для иона ClO_4^- .

Таблица 90
ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ СДВИГИ СИГНАЛА ПРОТОННОГО РЕЗОНАНСА ВОДЫ
ОТ КАЖДОГО ИОНА^а

Ион	Сдвиг, м. д.	Ион	Сдвиг, м. д.	Ион	Сдвиг, м. д.
J ⁻	0,035	K ⁺	0,071	Ba ²⁺	0,023
Br ⁻	0,021	Na ⁺	0,057	Ca ²⁺	-0,045
Cl ⁻	0,001	Li ⁺	-0,009	Mg ²⁺	-0,208
F ⁻	-0,120	Ag ⁺	-0,028	Be ²⁺	-0,489
ClO ₄ ⁻	0,085 ^{б)}			Zn ²⁺	-0,124
NO ₃ ⁻	0,009			La ³⁺	-0,239
SO ₄ ²⁻	-0,117			Al ³⁺	-0,519
PO ₄ ³⁻	-0,383				

^{а)} По данным Шулер и Альдера [421].
^{б)} Выбран в качестве стандарта.

При интерпретации своих данных Шулер и Альдер учитывали двойственный характер влияния ионов: с одной стороны, протонный сигнал от молекул воды, сильно связанных с ионами, смещается в сторону слабого поля, а с другой стороны, происходит смещение сигнала в сторону более сильного поля вследствие тенденции ионов разрушать структуру водородных связей самой воды. Это находится в соответствии с тем, что одновалентные электролиты, состоящие из относительно больших ионов, разрушают главным образом структуру водородных связей, что приводит к сдвигам сигнала в сторону более сильного поля. Чем меньше ион и чем больше его заряд, тем сильнее выражена тенденция к смещению сигнала в сторону более слабого поля, что соответствует сильной гидратации. Это хорошо иллюстрируется данными для серий ионов галоидов и большими сдвигами в сторону слабого поля под влиянием трехвалентных ионов обоих знаков.

Три системы, изученные Шулер и Альдером, показали уширение линий по сравнению с чистой водой. Это растворы AlCl₃, ZnCl₂ и BeCl₂. В концентрированных растворах двуххлористого цинка и бериллия изменение частоты от 30 до 3 Мгц практически не влияет на ширину линий. Это может быть в основном связано с влиянием вязкости, которая в этих растворах велика. В то же время для треххлористого алюминия уширение существенно уменьшается при переходе к более низким частотам.

Предположительно это вызвано тем, что молекулы воды в гидратной оболочке иона Al³⁺ связаны так прочно, что время обмена между гидратированным и другими состояниями достаточно велико, так что линии в спектре сливаются неполностью. По наблюдаемому эффекту Шулер и Альдер оценили время обмена приблизительно в 8 мсек. Возможно, конечно, что эта цифра характеризует время межмолекулярного протонного обмена, а не обмена целых молекул воды.

18-3. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ

В растворах солей, содержащих парамагнитные ионы, наблюдаются довольно большие сдвиги сигналов, порядка 10 м. д. [58, 120]. Некоторые из них обусловлены влиянием магнитной восприимчивости, которая для парамагнитных растворов гораздо больше. Однако сдвиги обнаружены даже у сферических образцов. Более того, сдвиги заметно зависят от природы ядер, содержащихся в растворе.

Наиболее удовлетворительное объяснение этих сдвигов, предложенное Бломбергом [56], заключается в том, что они вызваны контактным взаимодействием неспаренных электронов с протонами, которому отвечает фермиевский член в гамильтониане и который обуславливает сверхтонкую структуру спектров электронного парамагнитного резонанса. Если S — спин электрона, то соответствующий энергетический член имеет вид AIS. Бломберг дает следующее количественное выражение для соответствующего сдвига:

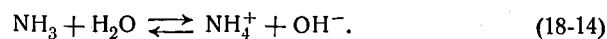
$$\sigma = -\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \chi_v z n^{-1}. \quad (18-13)$$

Здесь $|\psi(0)|^2$ — вероятность нахождения неспаренных электронов на ближайшем протоне (облако неспаренного электрона простирается от иона на его сольватную оболочку), χ_v — объемная восприимчивость, z — координационное число и n — число молекул воды в кубическом сантиметре. Это выражение имеет много общего с выражением для найтовского сдвига в металлах, который также обусловлен неспаренными электронами.

18-4. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ АММИАКА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Были проведены исследования ряда растворов, содержащих ион аммония и различные его метилированные производные. Условия эксперимента часто таковы, что обмен происходит

быстро, и потому наблюдается только суммарный сигнал от протонов воды и протонов, связанных с азотом. Например, Огг [303] обнаружил, что достаточно незначительных следов воды в жидком аммиаке, чтобы вызвать протонный обмен, вследствие которого размывается триплетная структура протонного сигнала (N^{14} имеет спин 1) и он превращается в единичный. Было принято, что обмен происходит по следующему механизму:



В других случаях иногда можно наблюдать отдельные сигналы и по их слиянию судить о скорости и механизме происходящих процессов. Ниже в разделе «б» описаны некоторые исследования, касающиеся протолиза метилированных ионов аммония.

а. Кислотно-основные равновесия. Гутовский и Фудзивара [157] измерили протонные химические сдвиги в водных растворах аммиака в некотором интервале концентраций при комнатной температуре. При всех исследованных концентрациях они наблюдали единичную узкую линию резонанса, которая занимает среднее положение по отношению к сигналам в отсутствие обмена. Результаты, полученные для водных растворов аммиака и некоторых аммониевых солей, показаны на рис. 195.

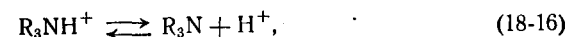
Если p_1 — доля протонов, содержащихся в аммиаке, то, пользуясь простейшей теорией и предполагая, что нет диссоциации или каких-либо других осложняющих эффектов, получим

$$\delta = p_1 \delta_{NH_3} \quad (18-15)$$

причем химический сдвиг отнесен к чистой воде ($\delta_{H_2O} = 0$). Так как δ_{NH_3} — сдвиг для чистого аммиака, то для водно-аммиачных смесей уравнение (18-15) предсказывает зависимость, нанесенную на рис. 195 пунктирной линией. Все наблюдаемые результаты смещены от нее в область более слабых полей. Это отклонение частично может быть обусловлено несколько более сильными взаимодействиями между несходными молекулами. Однако то, что эта зависимость очень похожа на зависимость сдвига от концентрации в водных растворах ацетата аммония и нитрата аммония, наводит на мысль, что в рассматриваемых смесях происходит значительная диссоциация на ионы NH_4^+ и OH^- .

Грунвальд, Лёвенштейн и Мейбум [153] изучили кислотно-основные равновесия в водных растворах метиламина, диметиламина и триметиламина. Эти равновесия схематически можно

представить следующим образом:



где R представляет собой либо метильную группу, либо водород. В условиях, когда присутствуют оба компонента, спектр состоит из двух узких сигналов, один принадлежит протонам метильных групп, а второй — протонам, которыми обмениваются между собой молекулы воды, ионы гидроксония, ионы

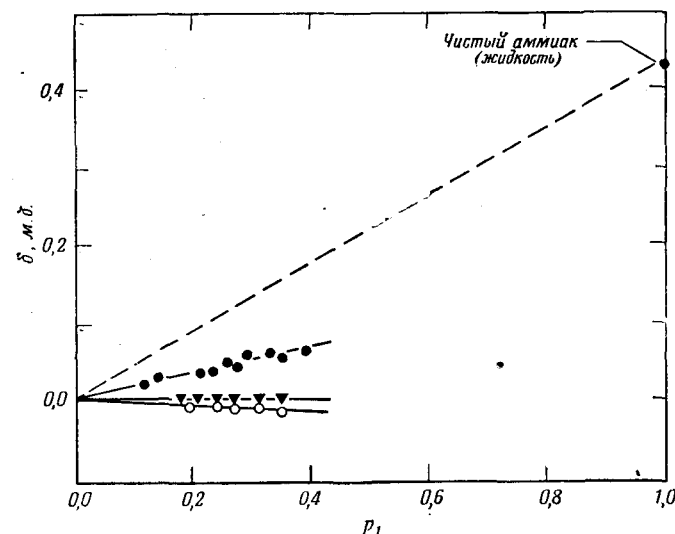


Рис. 195. Сдвиги сигнала протонного резонанса в водных растворах аммиака и аммониевых солей при комнатной температуре.

Значения δ отнесены к опорному сигналу чистой воды, p_1 — стехиометрическая доля протонов в NH_3 (Гутовский и Фудзивара [157]). ● NH_4OH ; ▼ NH_4NO_3 ; ○ NH_4OCSN_3 .

гидроксидов и ионизированные по азоту формы амина. Грунвальд, Лёвенштейн и Мейбум исследовали зависимость химического сдвига сигнала метильной группы от соотношения кислота/основание, измеряемого титрованием. Они обнаружили, что для всех трех систем сдвиг, измеренный по отношению к опорному сигналу иона тетраметиламмония, линейно зависит от отношения концентрации кислоты к сумме концентраций кислоты и основания. На рис. 196 приведены их результаты для системы метиламина.

б. Исследования скоростей протолиза. Кроме исследований равновесий, изложенных в предыдущем разделе, Грунвальд,

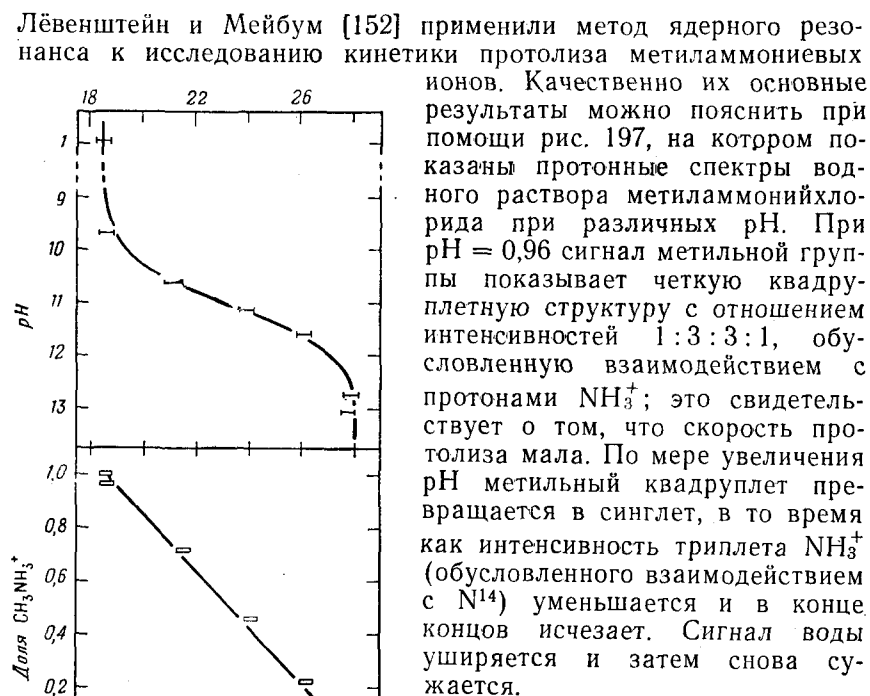
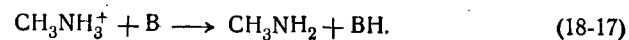


Рис. 196. Химический сдвиг протонов метильной группы (в герцах при 7430 гс), измеренный по отношению к опорному сигналу от $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, для равновесной смеси $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{—CH}_3\text{NH}_3^+$ в зависимости от рН среды (верхний график) и отношения концентрации кислоты к сумме концентраций кислоты и основания (Грунвальд, Лёвенштейн и Мейбум [153]).

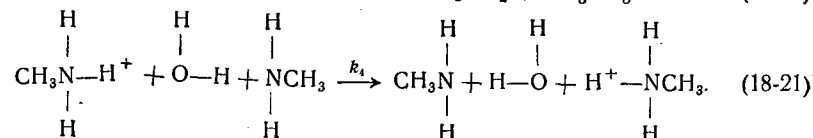
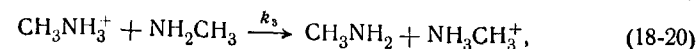
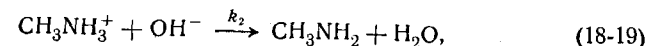
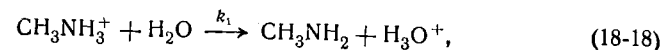
ствующих молекул метиламина мало, то скорость процесса определяется следующей стадией:



Качественно их основные результаты можно пояснить при помощи рис. 197, на котором показаны протонные спектры водного раствора метиламмонийхлорида при различных рН. При рН = 0,96 сигнал метильной группы показывает четкую квадруплетную структуру с отношением интенсивностей 1:3:3:1, обусловленную взаимодействием с протонами NH_3^+ ; это свидетельствует о том, что скорость протолиза мала. По мере увеличения рН метильный квадруплет превращается в синглет, в то время как интенсивность триплета NH_3^+ (обусловленного взаимодействием с N^{14}) уменьшается и в конце концов исчезает. Сигнал воды уширяется и затем снова сужается.

Эти изменения дают количественную информацию о скорости и механизме протолиза. Исчезновение структуры метильного мультиплета происходит потому, что протоны группы NH_3^+ чаще участвуют в процессе обмена, чем другие протоны. Уширение линии воды при промежуточных значениях рН указывает на то, что некоторое участие в этом процессе принимают молекулы воды; при высоком рН имеется одна линия от протонов H_2O и NH_3^+ . Так как в рассматриваемых условиях количество присут-

Грунвальд, Лёвенштейн и Мейбум рассмотрели следующие возможные механизмы:



В реакции (18-21), в противоположность (18-20), обмен происходит через промежуточную молекулу воды. Полное выражение для скорости имеет вид:

$$\frac{\text{Скорость}}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} = k_1 + \frac{k_2 K_W}{[\text{H}^+]} + (k_3 + k_4) \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] K_A}{[\text{H}^+]}, \quad (18-22)$$

где

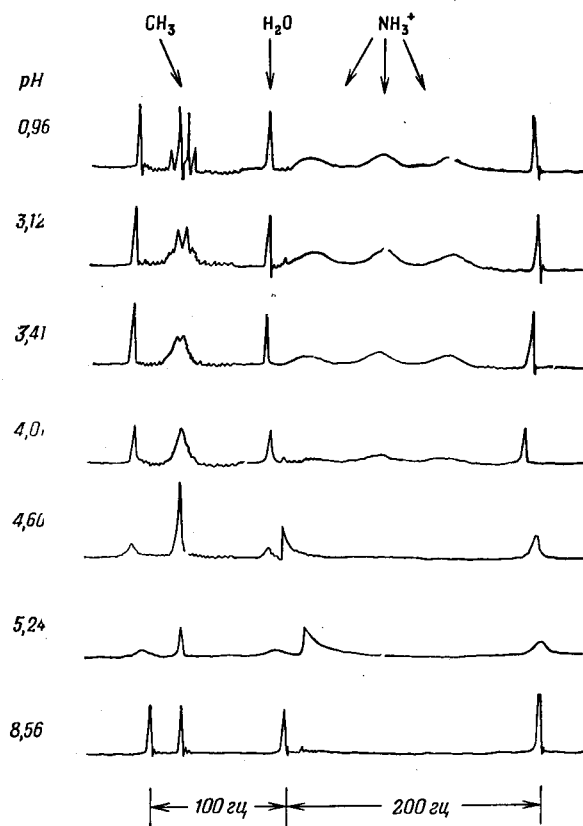
$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad (18-23)$$

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}. \quad (18-24)$$

Величина k_1 пренебрежимо мала во временном интервале, охватываемом методом ЯМР (от 0,2 до 0,002 сек). Это согласуется с тем фактом, что квадруплет группы CH_3 не размывается при низком рН и малой концентрации CH_3NH_3^+ (рис. 194), при которых происходит только процесс, отвечающий уравнению (18-18). Верхний предел для k_1 равен 0,2 сек.⁻¹. Пользуясь теорией, аналогичной теории Гутовского, Мак-Колла и Сликтера (раздел 10-3а), из данных о форме частично размытого квадруплета группы CH_3 были определены скорости протолиза при других условиях. Чтобы учесть уширение, обусловленное неоднородностью магнитного поля в отсутствие обмена, было введено эффективное T_2 . Измеряя скорость как функцию концентраций $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]$ и $[\text{H}^+]$, можно найти значения констант k_2 и $k_3 + k_4$. На опыте оказалось, что произведение $k_2 K_W$ с точностью до ошибок эксперимента равно нулю, вследствие чего измерения скоростей непосредственно дают $k_3 + k_4$.

Грунвальд, Лёвенштейн и Мейбум [152] смогли также оценить относительную роль процессов (18-20) и (18-21), рассматривая уширение линии воды, которое может вызвать процесс (18-21), но не процесс (18-20). Как мы видели [уравнение

(10-17)], по дополнительному уширению линии воды можно измерять среднее время, в течение которого протон находится на молекуле воды перед тем, как он возвращается к азоту. В ком-



Р и с. 197. Спектры протонного магнитного резонанса (при 31,65 Мгц) 4,47 М растворов метиламмонийхлорида ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) в воде при различных значениях рН. Крайние слева и справа линии — повторяющиеся линии воды. Разные группы были записаны при различном усилении (Грунвальд, Лёвенштейн и Мейбум [152]).

бинации с измерением общей скорости процесса это дает возможность оценить, в какой степени протолиз идет по пути передачи протона молекуле воды, и таким образом различить два механизма. Для 4М раствора метиламмонийхлорида величина $k_3/(k_3 + k_4)$ оказалась равной 0,58.

Лёвенштейн и Мейбум [253] провели точно такое же параллельное исследование ди- и триметиламмониевых ионов. Окончательные результаты для всех систем суммированы в табл. 91.

Таблица 91

КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ПРОТОЛИЗА МОНО-, ДИ- И ТРИМЕТИЛАММОНИЕВЫХ ИОНОВ [253]

(измеренные методом протонного резонанса в $\text{сек}^{-1} \text{ мол}^{-1}$, $t = 22 \pm 1^\circ$)

Соединение	k_1 а)	k_2 б)	k_3 в)	k_4 г)
CH_3NH_3^+	$< 0,4 \times 10^{-2}$	$< 10^{11}$	$2,5 \times 10^8$	$3,4 \times 10^8$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$< 0,4 \times 10^{-2}$	$< 10^{11}$	$0,4 \times 10^8$	$5,6 \times 10^8$
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$5,5 \times 10^{-2}$	$< 10^{11}$	$0,0 \times 10^8$	$3,1 \times 10^8$

а) Реакция с H_2O [по уравнению (18-18)].
 б) Реакция с OH^- [по уравнению (18-19)].
 в) Реакция со свободным амином [по уравнению (18-20)].
 г) Реакция со свободным амином с участием растворителя [по уравнению (18-21)].

Они показывают, что относительная роль процесса обмена, происходящего с участием растворителя, возрастает с увеличением числа метильных заместителей. Аналогичным образом константа скорости k_1 (прямого обмена с молекулами воды) становится заметной величиной в системе с ионом триметиламмония. Это может быть связано с его большей основностью [134].

Г Л А В А 19

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Метод ЯМР еще не применялся достаточно широко для количественного анализа. Это обусловлено, по-видимому, тем, что другие методы исследования казались более пригодными для аналитических задач, чем метод ЯМР при современном состоянии аппаратуры. Тем не менее метод ядерного магнитного резонанса должен играть важную роль в количественном анализе и, по-видимому, будет приобретать все возрастающее значение в этой области.

19-1. ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ СИГНАЛА

Как было показано в разделе (3-5), интенсивность сигнала пропорциональна числу ядер, обладающих магнитным моментом. Это свойство позволяет пользоваться сигналом поглощения ЯМР для измерения количества данного вещества. Зависимость амплитуды и площади сигналов поглощения и дисперсии от H_1 , T_1 и T_2 была рассмотрена в разделе 3-5 [см. также 156, 380, 456a]. Ниже мы будем интересоваться прежде всего практическим применением интенсивности сигналов как меры концентрации.

Практически измерения интенсивности сигнала могут дать следующие данные:

1. Отношение интенсивностей сигналов для одного и того же спектра.
2. Сравнение интенсивностей для различных спектров (например, сравнение сигналов от растворов различных концентраций).

Согласно изложенному в разделе (4-7), для получения этих данных, вообще говоря, предпочтительнее измерять площади сигналов. Из сравнения формул для площади и амплитуды сигналов поглощения (3-80a) и (3-80б) следует, что при малой амплитуде высокочастотного поля H_1 площадь сигнала поглощения не зависит от T_2 , а амплитуда пропорциональна T_2 . При наблюдении слабых сигналов необходимо увеличивать H_1 ; это

позволяет точнее измерять интенсивности. При этих условиях особенно существенно определять интенсивность не по амплитуде, а по площади сигнала, так как площадь в меньшей степени зависит от величины H_1 . Действительно, при возрастании H_1 площадь сигнала имеет тенденцию оставаться постоянной, а максимальная амплитуда сигнала уменьшается до нуля (ср. уравнения 3-80a и 3-80б). Однако при большом уровне высокочастотного поля площадь сигнала ЯМР можно принимать за меру относительной интенсивности только при условии, если произведение $T_1 T_2$ имеет одно и то же значение для всех сигналов. Как было указано в гл. 9, T_1 и T_2 могут быть не равны между собой, вследствие чего оценка интенсивностей, проведенная указанным образом, не всегда точна. Чтобы обойти эту трудность, обычно применяется построение стандартной калибровочной кривой для интенсивности сигнала в зависимости от известной концентрации стандартных образцов. В тех случаях, когда построение калибровочной кривой невозможно, прибегают к менее точному методу: предполагается наличие прямой пропорциональности между интенсивностью сигнала и числом содержащихся в образце ядер. Приведенные выше соображения, разумеется, имеют силу только при одинаковых условиях эксперимента и одной и той же аппаратуре.

Вильямс [465a] детально исследовал ряд основных аппаратных условий, влияющих на точность измерения интенсивностей (площади) сигналов. Он рассмотрел не только вопросы стабильности и однородности магнитного поля и влияние насыщения, но и влияние нагрузки контура и искажений, а также уровня опорного напряжения. При этом было установлено, что для количественного измерения интенсивности сигнала поглощения отношение максимального напряжения сигнала к опорному напряжению должно быть много меньше единицы. Это требование не существенно, когда измерения проводятся по величине амплитуды сигналов.

Как можно видеть из сравнения уравнений (3-80г) и (3-80б), измерения предпочтительнее проводить по амплитуде сигнала дисперсии, чем сигнала поглощения, так как сигнал дисперсии менее чувствителен к величине высокочастотного поля H_1 . Площадь сигнала дисперсии между максимумами не зависит от T_1 и T_2 и поэтому дает хорошую оценку интенсивности сигнала (уравнение 3-80д). Это обстоятельство особенно существенно для измерения интенсивности слабых сигналов.

Соображения, приведенные выше, относятся к интенсивности сигналов в неподвижных образцах. Митчел и Филлипс [287] предложили метод анализа ЯМР спектров H_2O в смесях легкой и тяжелой воды в потоке. Влияние протекания образца на

интенсивность сигнала рассматривали Блюм и Шулеры [62] и Сурьян [432]. Сурьян исследовал жидкости, имеющие времена релаксации от 0,1 до 0,05 сек, которые протекают через приемную катушку с такой скоростью, что ее наполнение меняется приблизительно 100 раз в секунду. Он обнаружил при этом, что сигнал от протекающего образца больше, чем сигнал от неподвижного, при условии, что величина амплитуды высокочастотного поля близка к значению, соответствующему условиям насыщения для неподвижного образца.

В предыдущих главах уже рассматривались некоторые применения метода ЯМР, включающие количественный анализ. К ним относятся оценка констант равновесия и диссоциации, анализ протолитических процессов, кето-енольной таутомерии и поворотной изомерии (гл. 13, 15, 17 и 18). В этой главе рассмотрен ряд других применений, основанных главным образом на измерении увеличения или уменьшения интенсивности сигнала как меры числа ядер, обладающих магнитным моментом. Методы [190, 78], основанные на измерении T_1 и T_2 для получения данных о концентрации, рассматриваться не будут.

19-2. АНАЛИЗ ВЛАЖНОСТИ

Определение содержания воды в различных веществах и изделиях представляет собой одно из наиболее разработанных применений метода ЯМР в химическом анализе. Обычные методы определения содержания влаги в сельскохозяйственных материалах, продуктах питания, в бумажной массе и изделиях из бумаги часто требуют много времени и иногда неудовлетворительны по другим причинам. Метод ЯМР начал успешно применяться для этих целей после появления обширных исследований работ Шоу, Эльскена и их сотрудников [413—415], а также Конуэя, Кой и Смита [100].

В основе применения метода ЯМР для анализа влажности лежит тот факт, что молекулы воды, содержащиеся во многих веществах, относительно подвижны по сравнению с молекулами основного водородсодержащего вещества, которое обычно представляет собой кристаллическое или аморфное твердое тело или очень вязкую жидкость. Поэтому спектр протонного резонанса таких веществ имеет вид очень широкого сигнала, на который наложена узкая линия от протонов сорбированной воды. Такой сигнал схематически изображен на рис. 198. На верхней части рисунка представлена кривая поглощения. В большинстве случаев сигнал от сорбированной воды в 2—3 раза шире сигнала от чистой жидкой воды, в то время как ширина сигнала от основного материала может быть в 10—100 раз боль-

ше. Поэтому поглощение, обусловленное протонами части образца, которая не содержит воды, можно считать постоянным в той узкой области частот, где расположен сигнал от воды. В соответствии с этим интенсивность сигнала от воды может служить количественной мерой ее содержания. На практике оказывается, что более удобно пользоваться производной сигнала поглощения (рис. 198) и измерять амплитудное значение

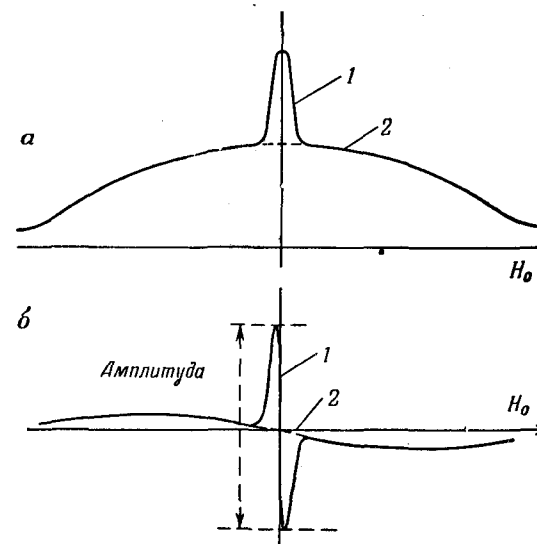


Рис. 198. Схематическое изображение сигналов протонного резонанса сорбированной воды в биологических веществах.

а — сигнал поглощения; б — сигнал дисперсии; 1 — сигнал воды; 2 — сигнал твердого вещества.

сигнала. При таком способе анализа вещества обычно применяется калибровочная кривая, построенная на основании данных для образцов с известным содержанием влаги. Типичная кривая подобного рода изображена на рис. 199.

Поскольку метод ЯМР позволяет производить быстрый анализ, не разрушающий вещества, причем результаты измерений поступают в виде электрических сигналов, возможна автоматическая регулировка сушки и смешивания веществ [5]. Применение метода не зависит от размеров частиц; он применим к исследованию значительного числа веществ при содержании влаги от нескольких процентов до 100%. Налажен серийный выпуск аппаратуры, специально разработанной для анализа

влажности*. Точность определения содержания влаги порядка $\pm 0,1\%$ или выше. Абсолютная точность, разумеется, определяется точностью калибровочной кривой. В установке применяется постоянный магнит с полем 1750 гс. Чтобы уменьшить ошибку, обусловленную возможным различием диаметров ампул, в которые заключены образцы, и повысить интенсивность сигнала, применяется относительно большой объем образца (40 см^3). Повышение чувствительности достигается также при помощи узкополосной системы поглощения, получаемая при помощи модуляции поля [344] и фазо-чувствительного детектирования.

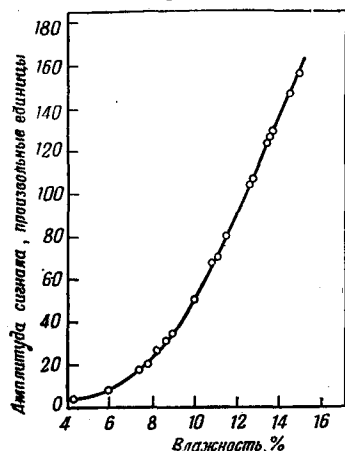


Рис. 199. Калибровочная кривая для гранулированного крахмала.

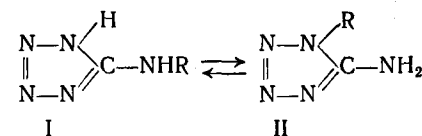
Необходимо отметить, что калибровочная кривая, изображенная на рис. 199, нелинейна при малом содержании влаги. Это характерно для многих веществ и обусловлено тем, что при этом условии сорбированная вода сильно взаимодействует с остальной частью вещества. В результате сигнал воды уширяется, и амплитуда сигнала уже не зависит линейно от содержания воды. Для крахмала, содержащего около 15% влаги, ширина сигнала воды примерно в два раза больше ширины сигнала чистой воды. При уменьшении влагосодержания крахмала ширина сигнала поглощения быстро возрастает. Шоу, Эльскен и Кунсман [415] предложили пользоваться измерением ширины сигнала воды в качестве другого варианта анализа содержания влаги. Применение этого метода ограничено условием малого содержания воды. Однако он имеет то преимущество, что менее чувствителен к регулировке спектрометра и к другим факторам, как, например, к уплотнению образца.

19-3. РАЗЛИЧНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

а. Реагирующие смеси. Исследование веществ методом ЯМР не нарушает их строения, поэтому он применим, в частности, для наблюдения за изменением концентрации в реагирующих

* «Schlumberger Well Sureveying Corporation», Ridgefield, Conn.

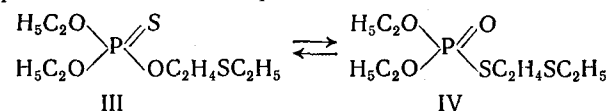
смесях. Примером химической реакции, к которой применим метод, может служить изученная Уиттекером, Мором, Шулери и Джонсом [463] изомеризация 5-аминотетразолов. Реакция протекает по схеме:



Для соединений, в которых $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, спектры наблюдались через промежутки времени 30 и 60 мин при температуре от 150° до 160° . В начальной стадии (I) наблюдается характерный кватер группы CH_2 и триплет группы CH_3 . По мере протекания реакции в области более слабого поля возникает сигнал группы CH_3CH_2 , соответствующий этильной группе в изомере II. Интенсивность этого сигнала с течением времени возрастает. Количественных измерений не было, однако отмечается, что при 200° равновесная концентрация изомера II составляет 96%.

Коске, Кауфман и Лаутербур [222] провели полуколичественное исследование протонного резонанса для обменной реакции в системе $\text{B}_2\text{D}_6-\text{B}_5\text{H}_5$. Они измерили отношение интенсивностей сигналов, соответствующих концевым и мостиковым протонам пентаборана, и обнаружили, что в пределах ошибки эксперимента ($\pm 10\%$) относительные скорости обмена одинаковы для этих обоих типов протонов.

Мюллер и Гольденсон [294] количественно исследовали кинетику изомеризации инсектицида β -этилмеркаптоэтилдиэтилтионфосфата III в тиоизомер IV.



Магнитный резонанс на ядрах P^{31} для каждого изомера представляет собой единичную линию; расстояние между сигналами составляет приблизительно 40 м. д. Величину скорости можно получить из уравнения $-\frac{dc}{dt} = k_1 c / (k_2 + c)$, где c — концентрация, выраженная в молярных процентах; t — время, выраженное в часах. Константы k_1 и k_2 можно определить по данным ЯМР. Для 100° и 115° получается соответственно: $k_1 = 0,074$; $k_2 = 0,55$ и $k_1 = 0,255$; $k_2 = 0,45$.

Бхар и Фошлинг [43] исследовали кинетику гидролиза уксусного ангидрида в уксусную кислоту. Вследствие быстрого

обмена протон карбоксильной группы и протон воды дают один сигнал. Как показано в гл. 18, сдвиг этого сигнала по отношению к сигналу группы CH_3 [который при условиях опыта (разрешение порядка 10^{-6} — 10^{-7}) представляет собой единичную линию] можно объяснить концентрационной зависимостью. На основании полученных данных значение константы скорости реакции первого порядка при 27° оказывается равным $6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Эти результаты хорошо согласуются с данными химического анализа вплоть до той стадии реакции, при которой молярная доля полученной уксусной кислоты составляет 0,5 молярных долей. Отсутствие согласованности результатов при большем выходе уксусной кислоты можно объяснить ассоциацией молекул и образованием комплексов в жидкой реагирующей системе, а также приближенностью теории Гутковского и Сайка (раздел 10-2), связывающей положение сигнала в магнитном поле с концентрацией. Бхар [41] произвел аналогичное исследование реакции метанола с уксусным ангидридом и обнаружил, что данные протонного магнитного резонанса соответствуют реакции второго порядка.

6. Изотопы. Холдер и Клейн [193] исследовали изотопный состав в системах H^2/H^1 и Li^6/Li^7 в водных растворах посредством прибавления к образцу парамагнитных веществ. При этом T_1 уменьшается, а отношение T_2/T_1 становится по существу равным единице. Протонный резонанс применялся также для измерения содержания воды в смесях $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ [287] как в статических условиях, так и в потоке, причем содержание легкой воды в D_2O варьировалось от 0,2 до 100%. При концентрациях от 0 до 0,4% зависимость между резонансным поглощением и процентным содержанием легкой воды в D_2O линейна; при более высоких концентрациях линейность нарушается, что обусловлено, по-видимому, зависимостью T_1 от концентрации. Точность измерений в области малых концентраций ограничена отношением сигнал/шум (при содержании 3% H_2O в D_2O это отношение составляет приблизительно 20:1). Иногда необходимо обнаружить малое содержание H_2O . В этом случае, если в распоряжении имеется достаточное количество исследуемого вещества, то удобно пользоваться приготовленными смесями известной концентрации данного вещества в чистой H_2O [156]. Экстраполяция интенсивности протонного сигнала к нулевому содержанию воды дает возможность получить концентрацию H_2O в исходном образце, причем эта концентрация будет измеряться величиной отрезка, отсекаемого на оси интенсивностей. В подобных исследованиях применяется как узкополосная аппаратура с синхронным детектированием, так и аппаратура высокого разрешения.

в. Фосфаты. Каллис, Ван-Вазер и Шулеры [83] исследовали резонанс на ядрах фосфора анионов различных оксифосфорных кислот. Результаты этих измерений приведены в табл. 92 (см. также табл. 69). Относительное содержание фосфорсодержащих соединений в реально существующих смесях измерялось по площади сигнала поглощения с точностью от 2 до 10%. В настоящее время метод ЯМР применим для исследований только относительно концентрированных растворов; поэтому им можно пользоваться лишь для исследований кислот и солей щелочных металлов и аммония.

Таблица 92

РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ ФОСФОРА АНИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ
ОКСИФОСФОРНЫХ КИСЛОТ [83]

Соединение	δ , м. д. а)	Относительная интенсивность
Гипофосфит	133	$1/4$
	87	$1/2$
	42	$1/4$
Ф о с ф а т:		
Серединные группы	120	1
Концевые группы	109	1
Ортофосфат	100	1
Гипофосфат	91	1
Орто- и пирофосфит	120	$1/2$
	64	$1/2$

а) Химический сдвиг δ выражается следующей формулой:

$$\delta = 100 + 10^6 [(H - H_{\text{H}_3\text{PO}_4})/H_{\text{H}_3\text{PO}_4}]$$
где $H_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ — резонансное значение поля для 85%-ной ортофосфорной кислоты.

г. Прочие применения. Ясно, что метод ЯМР может применяться для количественного анализа и других систем, как например, биологически важных соединений. Подобный анализ возможен при условии, если концентрация исследуемого вещества высока или если ее удастся предварительно в достаточной степени повысить.

Возможно также непосредственное исследование магнитных ядер в таких твердых образцах, как образцы почв и руды, при помощи аппаратуры, предназначенной для регистрации широких линий.

ЛИТЕРАТУРА

Обзоры

- Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, Москва, 1957.
 Castells J., Rev. cienc. apl. (Madrid), **9**, 499 (1957).
 Dailey B. P., Ann. Rev. Phys. Chem., **4**, 425 (1953).
 Darrow K. K., Bell System Tech. J., **32**, 74, 384 (1953).
 Gordy W., Techniques of Organic Chemistry, vol. 9. chap. 2, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
 Gutowsky H. S., Analytical Applications of NMR, in W. G. Berl (ed.), Physical Methods in Chemical Analysis, vol. 3, Academic Press, Inc., New York, 1956.
 Gutowsky H. S., Ann. Rev. Phys. Chem., **5**, 333 (1954).
 Hauser K. H., Angew. Chem., **68**, 729 (1956).
 Hutchison C. A., Ann. Rev. Phys. Chem., **7**, 359 (1956).
 McConnell H. M., Ann. Rev. Phys. Chem., **8**, 105 (1957).
 Pake G. E., Am. J. Phys., **18**, 438, 473 (1950).
 Pake G. E., Ann. Rev. Nuclear Sci., **4**, 33 (1954).
 Pake G. E., Nuclear Magnetic Resonance, in Solid State Physics, vol. 2, Academic Press, Inc., New York, 1956.
 Shoolery J. N., Weaver H. E., Ann. Rev. Phys. Chem., **6**, 433 (1955).
 Smith J. A. S., Quart. Revs. (London), **7**, 279 (1953).
 Wertz J. E., Chem. Revs., **5**, 829 (1955).

1. Abragam A., Proctor W. G., Phys. Rev., **106**, 160 (L), (1957).
2. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. (London), **A205**, 135 (1951).
3. Abraham R. J., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **37**, No 6 (1959).
4. Abraham R. J., Pople J., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **36**, 1302 (1958).
5. Aikman A. R., Codrington R. K., Kirchner F. F., Control Eng., June, 1957.
6. Alexander S., J. Chem. Phys., **28**, 358 (1958).
7. Allred A. L., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5361 (1957).
8. Anderson H. L., Phys. Rev., **76**, 1460 (1949).
9. Anderson P. W., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).
10. Anderson W. A., Phys. Rev., **102**, 151 (1956).

11. Anderson W. A., Phys. Rev., **104**, 850 (1956).
12. Anderson W. A., Arnold J. T., Phys. Rev., **94**, 497 (1954).
13. Anderson W. A., Arnold J. T., Phys. Rev., **101**, 511 (1956).
14. Anderson W. A., McConnell H. M., J. Chem. Phys., **26**, 1496 (1957).
15. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, Москва, 1957.
16. Andrew E. R., Phys. Rev., **82**, 443 (1951).
17. Anet F. A. L., Eves C. R., Can. J. Chem., **36**, 902 (1958).
18. Angus W. R., Tilston D. V., Trans. Faraday Soc., **43**, 221 (1947).
19. Arnold J. T., Ph. D. thesis, Stanford University, 1954.
20. Arnold J. T., Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
21. Arnold J. T., Dharmatti S. S., Packard M. E., J. Chem. Phys., **19**, 507 (1951).
22. Arnold J. T., Packard M. E., J. Chem. Phys., **19**, 1608 (1951).
23. Аронов О. Л., Татевский В. М., Фрост А. В., ДАН СССР, **60**, 387 (1948).
24. Auer H., Ann. Physik, **18**, 593 (1933).
25. Bader A. R., Gutowsky H. S., Williams G. A., Yankwitch P. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2385 (1956).
26. Baker E. B., J. Chem. Phys., **23**, 1981 (1955).
27. Baker E. B., J. Chem. Phys., **26**, 960 (1957).
28. Baker E. B., Burd L. W., Rev. Sci. Instr., **28**, 313 (1957).
29. Bannerjee N. K., Das T. P., Saha A. K., Proc. Roy. Soc. (London), **A226**, 490 (1954).
30. Barton D. H. R., J. Chem. Soc., 1027 (1953).
31. Batdorf R. L., Ph. D. thesis, University of Minnesota, 1955.
32. Beach J. Y., Bauer S. H., J. Am. Chem. Soc., **62**, 3440 (1940).
33. Becker E. D., Liddel U., Shoolery J. N., J. Mol. Spectroscopy, **2**, 1 (1958).
34. Belgers H. G., van der Kint L., van Wieringen J. S., Phys. Rev., **95**, 1683 (1954).
35. Bené G. J., Denis P. M., Extermann R. C., Physica, **17**, 308 (1951).
36. Benedek G. B., Purcell E. M., J. Chem. Phys., **22**, 2003 (1954).
37. Bernstein H. J., Pople J. A., Schneider W. G., Can. J. Chem., **35**, 65 (1957).
38. Bernstein H. J., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **24**, 469 (1956).
39. Bernstein H. J., Schneider W. G., Pople J. A., Proc. Roy. Soc. (London), **A236**, 515 (1956).
40. Bhagavantam S., Indian J. Phys., **4**, 1 (1929).
41. Bhar B. N., Arkiv Fysik, **12**, 171 (1957).
42. Bhar B. N., Arkiv Kemi, **10**, 223 (1956).
43. Bhar B. N., Forsling W., Arkiv Fysik, **11**, 405 (1957).
44. Bhar B. N., Forsling W., Lindström G., Arkiv Fysik, **10**, 59 (1956).
45. Bhar B. N., Lindström G., J. Chem. Phys., **23**, 1958 (1955).

46. Bhatnagar S. S., Mathur K. N., Physical Principles and Applications of Magnetochemistry, Macmillan and Co. Ltd., London, 1935.
47. Biemann K., Buchi G., Walker B. H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5558 (1957).
48. Blaser B., Ber., **68**, 1670 (1935); **86**, 563 (1953).
49. Bloch F., Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
50. Bloch F., Phys. Rev., **93**, 944 (1954).
51. Bloch F., Phys. Rev., **94**, 496 (1954).
52. Bloch F., Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
53. Bloch F., Hansen W. W., Packard M. E., Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
54. Bloch F., Hansen W. W., Packard M. E., Phys. Rev., **70**, 474 (1946).
55. Bloembergen N., J. Chem. Phys., **27**, 572 (1957).
56. Bloembergen N., J. Chem. Phys., **27**, 595 (1957).
57. Bloembergen N., Nuclear Magnetic Relaxation, Nijhoff, The Hague, 1948.
58. Bloembergen N., Dickinson W. C., Phys. Rev., **79**, 179 (1950).
59. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
60. Bloom A. L., J. Chem. Phys., **25**, 793 (1956).
61. Bloom A. L., Phys. Rev., **98**, 1105 (1955).
62. Bloom A. L., Shoolery J. N., Phys. Rev., **90**, 358 (A) (1953).
63. Bloom A. L., Shoolery J. N., Phys. Rev., **97**, 1261 (1955).
64. Bloom M., Physica, **23**, 237 (1957).
65. Bonet G. V., Bushkovitch A. V., J. Chem. Phys., **21**, 1299 (1953).
66. Boreham G. R., Goss F. R., Minkoff G. J., Chem. and Ind. (London), 1954 (1955).
67. Bothner-By A. A., Naar-Colin C., Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 833 (1958).
68. Bothner-By A. A., Glick R. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1071 (1956).
69. Bothner-By A. A., Glick R. E., J. Chem. Phys., **25**, 360 (1956).
70. Bothner-By A. A., Glick R. E., J. Chem. Phys., **26**, 1647 (1957).
71. Bothner-By A. A., Glick R. E., J. Chem. Phys., **26**, 1651 (1957).
72. Bothner-By A. A., Naar-Colin C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1728 (1958).
73. Bottini A. T., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5126 (1956).
- 73a. Bottini A. T., Roberts J. D., J. Org. Chem., **21**, 1169 (1956); J. Am. Chem. Soc., **80**, 5203 (1958).
- 73b. Briegleb G., Zwischenmolekular Kräfte und Molekülstruktur, Edwards J. W., Publisher, Inc., Ann Arbor, Mich., 1944.
74. Briegleb G., Strohmeier W., Z. Naturforsch., **6b**, 6 (1951).
75. Brown H. C., Brady J. D., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3570 (1952).
76. Brown H. C., Gerstein M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2926 (1950).
77. Brown R. M., Phys. Rev., **78**, 530 (1950).

78. Bruce C. R., Norberg R. E., Weisman S. I., J. Chem. Phys., **24**, 473 (1956).
79. Buckingham A. D., Pople J. A., Proc. Cambridge Phil. Soc., **53**, 262 (1957).
80. Buckingham R. A., Massey H. S. W., Tibbs S. R., Proc. Roy. Soc. (London), **A178**, 119 (1941).
81. Burbank R. D., Bensey F. N., J. Chem. Phys., **21**, 602 (1953).
82. Burgess J. H., Brown R. M., Rev. Sci. Instr., **23**, 334 (1952).
83. Callis C. F., Van Wazer J. R., Shoolery J. N., Anal. Chem., **28**, 269 (1956).
84. Callis C. F., Van Wazer J. R., Shoolery J. N., Anderson W. A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2719 (1957).
85. Carr H. Y., Purcell E. M., Phys. Rev., **88**, 415 (1952).
86. Carr H. Y., Purcell E. M., Phys. Rev., **94**, 630 (1954).
87. Carter C., Proc. Roy. Soc. (London), **A235**, 321 (1956).
88. Carver T. R., Slichter C. P., Phys. Rev., **92**, 212 (1953).
89. Chattaway F. D., Kellett E. G., J. Chem. Soc., 2709 (1928).
90. Chiarotti G., Cristiani G., Giulotto L., Lanzi G., Nuovo cimento, **12**, 519 (1954).
91. Chiarotti G., Giulotto L., Phys. Rev., **93**, 1241 (1954).
92. Chisholm M. J., Hopkins C. Y., Can. J. Chem., **35**, 358 (1957).
93. Clapp J. K., Proc. IRE, **36**, 356 (1948); **42**, 1295 (1954).
94. Cohen A. D., Reid C., J. Chem. Phys., **25**, 790 (1956).
95. Cohen A. D., Sheppard N., Turner J. J., Proc. Chem. Soc. (London), 118 (1958).
96. Conant J. B., Thompson A. F., J. Am. Chem. Soc., **54**, 4039 (1932).
97. Кондон Е., Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, Москва, 1949.
98. Conger R. L., Selwood P. W., J. Chem. Phys., **20**, 383 (1952).
99. Conroy H., Brook P. R., Ront M. K., Silverman N., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1763 (1957).
100. Conway T. F., Cohee R. F., Smith R. J., Food Eng., June, 1957.
101. Cook D., Lupien Y., Schneider W. G., Can. J. Chem., **34**, 957 (1956).
102. Cook D., Lupien Y., Schneider W. G., Can. J. Chem., **34**, 964 (1956).
103. Corey E. J., Burke H. J., Remers W. A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4941 (1955).
104. Corey E. J., Slomp G., Dev S., Tobinga S., Glazier E. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1204 (1958).
105. Corio P. L., Dailey B. P., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3043 (1956).
- 105a. Cotton F. A., George J. W., Waugh J. S., J. Chem. Phys., **28**, 994 (1958).
106. Cotton A., Mouton H., Compt. rend., **141**, 317, 349 (1905).
107. Coulson C. A., Valence, p. 207, Clarendon Press, Oxford, 1952.

- 107a. Coulson C. A., *Trans Faraday Soc.*, **33**, 1479 (1937).
108. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A191**, 39 (1947).
109. Das T. P., Bersohn R., *Phys. Rev.*, **104**, 476 (1956).
110. Das T. P., Roy D. K., *Phys. Rev.*, **98**, 525 (1955).
111. Dailey B. P., Shoolery J. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3977 (1955).
112. Dauben W. G., Pitzer K. S., *Steric Effects in Organic Chemistry*, chap. 1, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
113. Дебай П., *Полярные молекулы*, ГНТИ, М.—Л., 1931.
114. Dehmelt H. G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 380 (1953).
115. Dewar M. J. S., *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1949.
116. Dharmatti S. S., Weaver H. E., *Phys. Rev.*, **87**, 675 (1952).
117. Dicke R. H., *Rev. Sci. Instr.*, **17**, 268 (1946).
118. Dickinson W. C., *Phys. Rev.*, **77**, 736 (1950).
119. Dickinson W. C., *Phys. Rev.*, **80**, 563 (1950).
120. Dickinson W. C., *Phys. Rev.*, **81**, 717 (1951).
121. Diehl P., *Helv. Phys. Acta*, **30**, 91 (1957).
- 121a. Diehl P., Ogg R. A., *Nature*, **180**, 1114 (1957).
- 121b. Дирак П. А. М., *Принципы квантовой механики*, Физматгиз, Москва, 1960.
- 121c. Dodd R. E., Woodward L. A., Roberts H. L., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1052 (1956).
122. Doering W. von E., Laber G., Vonderwohl R., Chamberlain N. F., Williams R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5448 (1956).
123. Douglas J. E., Rabinovitch B. S., Looney F. S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 315 (1955).
124. Drain L. E., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **62A**, 301 (1949).
125. Drysdale J. J., Phillips W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 319 (1957).
126. Dudley F. B., Cady G. H., Eggers D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 290 (1956).
127. Dudley F. B., Cady G. H., Eggers D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1553 (1956).
128. Dudley F. B., Shoolery J. N., Cady G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 568 (1956).
129. Dulmage W. J., Lipscomb W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3539 (1951).
130. Dunitz J. D., *Acta Cryst.*, **2**, 1 (1949).
131. Edgell W. F., Weiblen D. C., *J. Chem. Phys.*, **18**, 571 (1950).
132. Eggleston B. C., Evans D. F., Richards R. E., *J. Chem. Soc.*, 941 (1954).
133. Ettinger M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5805 (1952).
- 133a. Evans D. F., *Proc. Chem. Soc. (London)*, 115 (1958).
134. Everett D. H., Wynne-Jones W. F. K., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A177**, 499 (1941).

135. Fermi E., *Z. Physik*, **60**, 320 (1930).
- 135a. Fessenden R. W., Waugh J. S., *Abstracts, Am. Chem. Soc. Meeting*, New York, 1957.
136. Finegold H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **70**, 875 (1958).
137. Freeman R., Murray G. R., Richards R. E., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A242**, 455 (1957).
138. Frey H. M., *J. Chem. Phys.*, **25**, 600 (1956).
139. Gabillard R., *Compt. rend.*, **232**, 1551 (1951).
140. Gabillard R., *Compt. rend.*, **233**, 39 (1951).
141. Gabillard R., *Phys. Rev.*, **85**, 694 (1952).
142. Giulotto L., Chiarotti G., Cristiani G., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1143 (1954).
143. Glick R. E., Bothner-By A. A., *J. Chem. Phys.*, **25**, 362 (1956).
- 143a. Glick R. E., Ehrenson S. J., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1599 (1958).
- 143b. Golay M. J. E., *Rev. Sci. Instr.*, **29**, 313 (1958).
144. Goodman L., Silverstein R. M., Shoolery J. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4493 (1956).
145. Gorter C. J., *Physica*, **3**, 995 (1936).
146. Gouriet G. G., *Wireless Eng.*, **27**, 105 (1950).
147. Graham D. M., Waugh J. S., *J. Chem. Phys.*, **27**, 968 (1957).
148. Griffith J. S., Orgel L. E., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 601 (1957).
149. Gripenberg J., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 487 (1956).
150. Grivet P., Soutif M., Bugle M., *Compt. rend.*, **229**, 113 (1949).
151. Grossman P., *Z. Physik. Chem.*, **109**, 305 (1924).
152. Grunwald E., Loewenstein A., Meiboom S., *J. Chem. Phys.*, **27**, 630 (1957).
153. Grunwald E., Loewenstein A., Meiboom S., *J. Chem. Phys.*, **27**, 641 (1957).
154. Gutowsky H. S., *Discussion Faraday Soc.*, **19**, 246 (1955).
155. Gutowsky H. S., *Discussions Faraday Soc.*, **19**, 247 (1955).
156. Gutowsky H. S., *Analytical Applications of NMR*, in W. G. Berl (ed.), *Physical Methods in Chemical Analysis*, vol. 3, p. 303, Academic Press, Inc., New York, 1956.
157. Gutowsky H. S., Fujiwara S., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1782 (1954).
158. Gutowsky H. S., Hoffman C. J., *Phys. Rev.*, **80**, 110 (1950).
159. Gutowsky H. S., Hoffman C. J., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1259 (1951).
160. Gutowsky H. S., Holm C. H., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
161. Gutowsky H. S., Holm C. H., Saika A., Williams G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4596 (1957).
162. Gutowsky H. S., McCall D. W., *Phys. Rev.*, **82**, 748 (1951).
163. Gutowsky H. S., McCall D. W., *J. Chem. Phys.*, **22**, 162 (1954).
164. Gutowsky H. S., McCall D. W., McGarvey B. R., Meyer L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4809 (1952).
165. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., *Phys. Rev.*, **84**, 589 (1951).

166. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
167. Gutowsky H. S., McGarvey B. R., J. Chem. Phys., **21**, 1423 (1953).
168. Gutowsky H. S., McGarvey B. R., Phys. Rev., **91**, 81 (1953).
169. Gutowsky H. S., Meyer L. H., McCall D. W., J. Chem. Phys., **23**, 982 (1955).
170. Gutowsky H. S., Meyer L. H., McClure R. E., Rev. Sci. Instr., **24**, 644 (1953).
171. Gutowsky H. S., Rutledge R. L., Tamres M., Searles S., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4242 (1954).
172. Gutowsky H. S., Saika A., J. Chem. Phys., **21**, 1688 (1953).
173. Gutowsky H. S., Woessner D. E., Phys. Rev., **104**, 843 (1956).
174. Habgood T., Marion L., Can. J. Chem., **33**, 604 (1955).
175. Hahn E. L., Phys. Rev., **77**, 297 (1950).
176. Hahn E. L., Phys. Rev., **80**, 580 (1950).
177. Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev., **84**, 1246 (1951).
178. Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev., **84**, 1286 (1951).
179. Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev., **83**, 1070 (1952).
180. Halbach K., Helv. Phys. Acta, **29**, 37 (1956).
181. Hammett L. P., Physical Organic Chemistry, p. 186, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1940.
182. Hassel O., Quart. Revs. (London), **7**, 221 (1953).
183. Hassel O., Pettersen A., Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met., **1**, 57 (1941).
184. Havens G. G., Phys. Rev., **43**, 992 (1933).
185. Haworth W. N., The Constitution of Sugars, p. 90, Edward Arnold & Co., London, 1929.
186. Hedberg K., Jones M. E., Shomaker V., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3538 (1951).
187. Hedberg K., Shomaker V., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1482 (1951).
188. Herbststein F. H., Schmidt G. H. J., J. Chem. Soc., 3302 (1954).
189. Herzberg G., Infrared and Raman Spectra, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1945.
190. Hichmott T. W., Selwood P. W., J. Chem. Phys., **20**, 1339 (1952).
191. Hoffman C. J., Holder B. E., Jolly W. L., J. Phys. Chem., **62**, 364 (1958).
- 191a. Hoffman C. J., Mol. Phys., **1**, 326 (1958).
192. Holder B. E., Klein M. P., J. Chem. Phys., **23**, 1956 (1955).
193. Holder B. E., Klein M. P., Phys. Rev., **98**, 265A (1955).
194. Holm C. H., J. Chem. Phys., **26**, 707 (1957).
195. Holzman G. R., Lauterbur P. C., Anderson J. H., Koth W., J. Chem. Phys., **25**, 172 (1956).
196. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **22**, 2067 (1954).
197. Hood G. C., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **27**, 1126 (1957).
- 197a. Hood G. C., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **28**, 329 (1958).

198. Hopkins C. Y., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **37**, 775 (1959).
199. Hudson C. S., Advances in Carbohydrate Chem., **3**, 15 (1948).
200. Huggins C. M., Pimentel G. C., J. Chem. Phys., **23**, 896 (1955).
201. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shoolery J. N., J. Chem. Phys., **23**, 1244 (1955).
202. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shoolery J. N., J. Phys. Chem., **60**, 1311 (1956).
203. Hund F., Z. Physik, **43**, 805 (1927).
204. Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, Москва, 1959.
- 204a. Isobe T., Inukai K., Ito K., J. Chem. Phys., **27**, 1215 (1957).
205. Jacobson B., Anderson W. A., Arnold J. T., Nature, **173**, 772 (1954).
206. Jacobsohn B. A., Wangsness R. K., Phys. Rev., **73**, 942 (1948).
207. James H. M., Coolidge A. S., J. Chem. Phys., **1**, 825 (1933).
- 207a. Jardetzky O., Jardetzky C. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5322 (1957).
208. Jarret H. S., Sadler M. S., Shoolery J. N., J. Chem. Phys., **21**, 2092 (1953).
209. Jaynes E. T., Phys. Rev., **98**, 1099 (1955).
210. Josien M. L., Sourisseau G., Bull. soc. chim. France, 178 (1955).
211. Kanda T., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 85 (1955).
- 211a. Kaplan J. I., J. Chem. Phys., **27**, 1426 (1957).
212. Kaplan J. I., J. Chem. Phys., **28**, 278 (1958).
213. Kaplan J. I., Meiboom S., Phys. Rev., **106**, 499 (1957).
214. Karplus R., Phys. Rev., **73**, 1027 (1948).
- 214a. Karplus M., J. Chem. Phys., **30**, 11 (1959).
215. Karplus M., Anderson D. H., Farrar T. C., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **27**, 597 (1957).
- 215a. Karplus M., Gutowsky H. S., Abstracts, Am. Chem. Soc. Meeting, San Francisco, 1958.
216. Kasper J. S., Lucht C. M., Hauker D., Acta Cryst., **3**, 436 (1950).
217. Kelly J., Ray J., Ogg R. A., Phys. Rev., **94**, 767 (1954).
218. Kende A. S., Chem. and Ind. (London), 544 (1956).
219. Klyne W., Progress in Stereochemistry I, chap. 2, Butterworth and Co. (Publishers) Ltd., London, 1954.
220. Knight W. D., Phys. Rev., **76**, 1259 (1949).
- 220a. Kohlrusch K. W. F., Ramanspektren, J. W. Edwards, Publisher, Inc., Ann Arbor, Mich., 1945.
221. Korinek G., Schneider W. G., Can. J. Chem., **35**, 1157 (1957).
222. Koske W. S., Kaufman J. J., Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2382 (1957).
223. Krishnan K. S., Nature, **130**, 212, 698 (1932).
224. Krishnan K. S., Banerjee S., Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A234**, 265 (1935).

225. Krishnan K. S., Guha B., Banerjee S., Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A231**, 235 (1933).
226. Kubo R., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 935 (1954).
227. Kubo R., Tomita K., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
228. Lamb W. E., Phys. Rev., **60**, 817 (1941).
229. Langevin P., Ann. chim. et phys., (8) **5**, 70 (1905).
230. Langevin P., Compt. rend., **151**, 475 (1910).
231. Langevin P., J. phys., **4**, 678 (1905).
232. Larmor J., Aether and Matter, p. 341, Cambridge University Press, New York, 1900.
233. Lasarew B. E., Schubnikow L. W., Physik. Z. Sowjetunion, **11**, 445 (1937).
234. Laukien G., Schlüter J., Z. Physik, **146**, 113 (1956).
235. Lauterbur P. C., Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 841 (1958).
236. Lauterbur P. C., J. Chem. Phys., **26**, 217 (1957).
237. Lauterbur P. C., Burke J. J., Abstracts, Am. Chem. Meeting, San Francisco, 1958.
238. LeFevre C. G., LeFevre R. J. W., J. Chem. Soc., 1696 (1935).
239. LeFevre R., Welsh H., J. Chem. Soc., 2230 (1949).
240. Lemair H. P., Livingston R. L., J. Chem. Phys., **18**, 569 (1950).
241. Lemieux R. U., Kullnig R. K., Bernstein H. J., Schneider W. G., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1005 (1957).
242. Lemieux R. U., Kullnig R. K., Bernstein H. J., Schneider W. G., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6098 (1958).
243. Lemieux R., Kullnig R. K., Moir R. Y., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2237 (1958).
244. Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc. (London), **A198**, 1 (1949).
- 244a. Leto J. R., Cotton F. A., Waugh J. S., Nature, **180**, 978 (1957).
245. Levinthal E. C., Phys. Rev., **78**, 204 (1950).
246. Liddel U., Becker E. D., Spectrochim. Acta, **10**, 70 (1957).
247. Liddel U., Ramsey N. F., J. Chem. Phys., **19**, 1608 (1951).
248. Lindström G., Phys. Rev., **78**, 817 (1950).
249. Lindström G., Bhar B. N., Arkiv Fysik, **10**, 489 (1956).
250. Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., **22**, 985 (1954).
251. Lloyd D., Downie T. C., Speakman J. C., Chem. and Ind. (London), **222**, 492 (1954).
252. Lloyd J. P., Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 92 (1956).
253. Loewenstein A., Meiboom S., J. Chem. Phys., **27**, 1067 (1957).
254. London F., J. Chem. Phys., **5**, 837 (1937).
255. London F., J. phys. radium, **8**, 397 (1937).
256. Lonsdale K., Krishnan K. S., Proc. Roy. Soc. (London), **A156**, 597 (1936).
257. Lonsdale K., Proc. Roy. Soc. (London), **A159**, 149 (1937).
258. Lonsdale K., Proc. Roy. Soc. (London), **A171**, 541 (1939).

259. Looney C. E., Phillips W. D., Reilly E. L., J. Am. Chem. Soc., **79**, 6136 (1957).
260. Lord R. C., Lynch M. A., Schumb W. C., Slowinski E. J., J. Am. Chem. Soc., **72**, 522 (1950).
261. Marion L., Can. J. Research, **B21**, 247 (1943).
262. Marion L., Sargeant K., Can. J. Chem., **35**, 301 (1957).
- 262a. Marshall T. W., Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 199 (1958).
263. Masuda Y., J. Phys. Soc. Japan, **11**, 670 (1956).
264. Masuda Y., Kanda T., J. Phys. Soc. Japan, **8**, 432 (1953).
265. Masuda Y., Kanda T., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 82 (1954).
266. Mayot M., Berthier G., Pullman B., J. phys. radium, **12**, 652, 717 (1951); **13**, 15 (1952); J. Chem. Phys., **50**, 176 (1953).
- 266a. McConaghie U. M., Nielsen H. H., J. Chem. Phys., **21**, 1836 (1953).
267. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **24**, 460 (1956).
268. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **24**, 764 (1956).
269. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **27**, 226 (1957).
270. McConnell H. M., J. Mol. Spectroscopy, **1**, 11 (1957).
- 270a. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **28**, 430 (1958).
271. McConnell H. M., Berger S. B., J. Chem. Phys., **27**, 230 (1957).
272. McConnell H. M., Holm C. H., J. Chem. Phys., **25**, 1289 (1956).
273. McConnell H. M., McLean A. D., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **23**, 1152 (1955).
274. McConnell H. M., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **25**, 184 (1956).
275. McConnell H. M., Reilly C. A., McLean A. D., J. Chem. Phys., **24**, 479 (1956).
276. McConnell H. M., Weaver H. E., J. Chem. Phys., **25**, 307 (1956).
277. McGarvey B. R., J. Chem. Phys., **27**, 68 (1957).
278. McNeil E. B., Slichter C. P., Gutowsky H. S., Phys. Rev., **84**, 1245 (1951).
279. McWeeny R., Proc. Phys. Soc. (London), **64A**, 261, 291 (1951); **65A**, 839 (1952); **66A**, 714 (1953).
280. Meacham L. A., Proc. IRE, **26**, 1278 (1938).
281. Mecke R., Discussions Faraday Soc., **9**, 161 (1950).
282. Meiboom S., Luz Z., Gill D., J. Chem. Phys., **27**, 1411 (1957).
283. Meyer K. H., Ann. Physik, **380**, 212 (1911); Ber., **45**, 2843 (1912).
284. Meyer K. H., Wilson F. G., Ber., **47**, 837 (1914).
285. Meyer L. H., Gutowsky H. S., J. Phys. Chem., **57**, 481 (1953).
286. Meyer L. H., Saika A., Gutowsky H. S., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4567 (1953).
287. Mitchell A. M. J., Phillips G., Brit. J. Appl. Phys., **7**, 67 (1956).
288. Мидзусима С., Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, Москва, 1957.
289. Morgan L. O., Nolle A. W., Hull R. L., Murphy J., J. Chem. Phys., **25**, 206 (1956).

290. Morin M. G., Paulett G., Hobbs M. E., J. Phys. Chem., **60**, 1594 (1956).
291. Muettterties E. L., Phillips W. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 322 (1957).
- 291a. Morrison J. D., Nicholson J. C., J. Chem. Phys., **20**, 1021 (1952).
292. Muettterties E. L., Phillips W. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2975 (1957).
293. Mulay L. N., Rev. Sci. Instr., **28**, 279 (1957).
294. Muller N., Goldenson J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5182 (1956).
295. Muller N., Lauterbur P. C., Goldenson J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3557 (1956).
296. Muller N., Lauterbur P. C., Svatos G. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1043 (1957).
297. Muller N., Lauterbur P. C., Svatos G. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1807 (1957).
298. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., **23**, 1833 (1955).
299. Nair P. M., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4565 (1957).
300. Nederbragt G. W., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **24**, 1110 (1956).
301. Newell G. F., Phys. Rev., **80**, 476 (1950).
302. Novak A., Whalley E., Can. J. Chem., **36**, 1116 (1958).
303. Ogg R. A., J. Chem. Phys., **22**, 560 (1954).
304. Ogg R. A., J. Chem. Phys., **22**, 1933 (1954).
305. Ogg R. A., Helv. Phys. Acta, **30**, 89 (1957).
306. Ogg R. A., Ray J. D., Discussions Faraday Soc., **19**, 239 (1955).
307. Ogg R. A., Ray J. D., J. Chem. Phys., **25**, 797 (1956).
308. Ogg R. A., Ray J. D., J. Chem. Phys., **26**, 1339 (1957).
309. Ogg R. A., Ray J. D., J. Chem. Phys., **26**, 1515 (1957).
310. Overhauser A. W., Phys. Rev., **91**, 476 (1953).
311. Pacault A., Rev. sci., **82**, 465 (1944).
312. Pacault A., Rev. sci., **86**, 38 (1948).
313. Pacault A., Bull. soc. chim. France, **D371** (1949).
314. Pacault A., Experientia, **10**, 41 (1954).
315. Packard M. E., Rev. Sci. Instr., **19**, 435 (1948).
316. Packard M. E., Phys. Rev., **88**, 163 (1952).
317. Packard M. E., Arnold J. T., Phys. Rev., **83**, 210A (1951).
318. Pake G. E., J. Chem. Phys., **16**, 327 (1948).
319. Pariser R., J. Chem. Phys., **25**, 1112 (1956).
320. Parks J. R., J. Am. Chem. Soc., **79**, 757 (1957).
321. Pascal P., Ann. chim. et phys., **19**, 5 (1910); **25**, 289 (1912); **29**, 218 (1913).
322. Pascal P., Chimie generale, Masson et Cie, Paris, 1949.
323. Pauli W., Naturwiss., **12**, 741 (1924).
324. Pauling L., J. Chem. Phys., **1**, 280 (1933).
325. Pauling L., J. Chem. Phys., **4**, 673 (1936).
326. Паулинг Л., Природа химической связи, стр. 206, Госхимиздат, Москва, 1947.

327. Паулинг Л., Природа химической связи, стр. 233, Госхимиздат, Москва, 1947.
328. Pauling L., Wilson E. B., Jr., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1935.
329. Peter, Brother Simon, Phys. Rev., **93**, 940 (1954).
330. Phillips W. D., J. Chem. Phys., **23**, 1363 (1955).
331. Phillips W. D., J. Chem. Phys., **25**, 949 (1956).
332. Phillips W. D., Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 817 (1958).
333. Phillips W. D., Looney C. E., Spaeth C. P., J. Mol. Spectroscopy, **1**, 35 (1957).
- 333a. Phillips W. D., Muettterties E. L., Abstracts, Am. Chem. Soc., Meeting, San Francisco, 1958.
334. Piette L. H., Ray J. D., Ogg R. A., J. Chem. Phys., **26**, 1341 (1957).
335. Piette L. H., Ray J. D., Ogg R. A., J. Mol. Spectroscopy, **2**, 66 (1958).
- 335a. Piette L. H., Weaver H. E., J. Chem. Phys., **28**, 735 (1958).
- 335b. Pimentel G. C., McClellan A. L., The Hydrogen Bond, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1959.
336. Pople J. A., J. Chem. Phys., **24**, 1111 (1956).
337. Pople J. A., Proc. Roy. Soc. (London), **A239**, 541 (1957).
338. Pople J. A., Proc. Roy. Soc. (London), **A239**, 550 (1957).
339. Pople J. A., Mod. Phys., **1**, 3 (1958).
340. Pople J. A., Mod. Phys., **1**, 168 (1958).
341. Pople J. A., Mod. Phys., **1**, 175 (1958).
- 341a. Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 216 (1958).
342. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **35**, 1060 (1957).
343. Pound R. V., Phys. Rev., **79**, 685 (1950).
344. Pound R. V., Knight W. D., Rev. Sci. Instr., **21**, 219 (1950).
345. Powlung J., Bernstein H. J., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4353 (1951).
346. Price W. C., J. Chem. Phys., **16**, 894 (1948).
347. Price W. C., J. Chem. Phys., **17**, 1044 (1949).
- 347a. Price W. C., Chem. Revs., **41**, 257 (1947).
348. Primas H. S., Gunthard Hs. H., Chimia (Switz.), **11**, 130 (1957).
349. Primas H. S., Gunthard Hs. H., Helv. Phys. Acta, **30**, 315 (1957).
350. Primas H. S., Gunthard Hs. H., Helv. Phys. Acta, **30**, 331 (1957).
351. Primas H. S., Gunthard Hs. H., Rev. Sci. Instr., **28**, 510 (1957).
352. Proctor W. G., Yu F. C., Phys. Rev., **77**, 717 (1950).
353. Proctor W. G., Yu F. C., Phys. Rev., **78**, 471 (1950).
354. Proctor W. G., Yu F. C., Phys. Rev., **81**, 20 (1951).
355. Pullman B., Pullman A., Les Theories electroniques de la chimie organique, p. 193, Masson et Cie, Paris, 1952.
356. Purcell E. M., Pound R. V., Bloembergen N., Phys. Rev., **70**, 986 (1946).
357. Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **81**, 279 (1951).

358. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
359. Quinn W. E., Brown R. M., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1605 (1953).
360. Rabi I. I., *Phys. Rev.*, **51**, 652 (1937).
361. Rabi I. I., Millman S., Kusch P., Zacharias J. R., *Phys. Rev.*, **55**, 526 (1939).
362. Raman C. V., Krishnan K. S., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A113**, 511 (1927).
363. Ramandham M., *Indian J. Phys.*, **4**, 15 (1929).
364. Ramsey N. F., *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950).
365. Ramsey N. F., *Phys. Rev.*, **86**, 243 (1952).
366. Ramsey N. F., *Phys. Rev.*, **91**, 303 (1953).
367. Ramsey N. F., *Nuclear Moments*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953.
368. Ramsey N. F., Purcell E. M., *Phys. Rev.*, **85**, 143 (1952).
369. Raphael R. A., in E. H. Rodd (ed.), *The Chemistry of Carbon Compounds*, vol. 2A, p. 132, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1953.
370. Ray J. D., Ogg R. A., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1452 (1957).
371. Reber R. K., Boecker G. F., *J. Chem. Phys.*, **15**, 508 (1947).
372. Redlich O., Bigeleisen J., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1883 (1943).
373. Reeves L. W., *Can. J. Chem.*, **35**, 1351 (1957).
374. Reeves L. W., Schneider W. G., *Can. J. Chem.*, **35**, 251 (1957).
375. Reeves L. W., Schneider W. G., *Can. J. Chem.*, **36**, 793 (1958).
376. Reeves L. W., Schneider W. G., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 314 (1958).
377. Reeves R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1499 (1950).
378. Reid C., *J. Mol. Spectroscopy*, **1**, 18 (1957).
379. Reilly C. A., *J. Chem. Phys.*, **25**, 604 (1956).
380. Reilly C. A., *Anal. Chem.*, **30**, 839 (1958).
381. Reilly C. A., McConnell H. M., Meisenheimer R. G., *Phys. Rev.*, **98**, 264A (1955).
382. Richards R. E., Leane T. B., Schaefer T. P., *J. Sci. Instrum.*, **36**, 230 (1959).
383. Rinehart K. L., Nilsson W. A., Whaley A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 503 (1958).
384. Ривкин А. И., *ДАН СССР* **112**, 2239 (1957).
385. Robertson J. M., Shearer H. M. M., *Nature*, **177**, 885 (1956).
386. Roberts J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4495 (1956).
387. Roberts J. D., Moreland W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2167 (1953).
388. Rollwitz W. L., *Proc. Natl. Electronics Conf.*, **12**, 113 (1957).
389. Roux D. P., Bene G. J., *J. Chem. Phys.*, **26**, 968 (1957).
390. Royden V., *Phys. Rev.*, **96**, 543 (1954).

391. Sack R. A., *Mol. Phys.*, **1**, 163 (1958).
392. Saika A., Gutowsky H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4818 (1956).
393. Saika A., Slichter C. P., *J. Chem. Phys.*, **22**, 26 (1954).
394. Sanford R. L., *Natl. Bur. Standards Circ.*, **448** (1944).
395. Saunders M., Wishma A., Kirkwood J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3289 (1957).
396. Shaeffer R., Shoolery J. N., Jones R., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4606 (1957).
397. Schmidlin J., Lang R., *Ber.*, **43**, 2806 (1910).
398. Schmitz H., Schumacher H. J., *Z. Naturforsch.*, **2a**, 363 (1947).
399. Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 26 (1955).
400. Schneider W. G., *Proc. Symposium on Hydrogen Bonding*, Lubiana, Pergamon Press, Ltd., London, 1959.
401. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., *Can. J. Chem.*, **35**, 1487 (1957).
402. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., *J. Chem. Phys.*, **28**, 601 (1958).
403. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3497 (1958).
404. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **70**, 806 (1958).
405. Schneider W. G., Reeves L. W., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **70**, 858 (1958).
406. Schnell E., Rochow E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4178 (1956).
407. Schwinger J., *Phys. Rev.*, **51**, 648 (1937).
408. Searles S., Tamres M., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3704 (1951).
409. Searles S., Tamres M., Lippincott E. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2775 (1953).
410. Селвуд П., *Магнетохимия*, ИЛ, Москва, 1958.
411. Shaney R. C., Aggarival S. L., Singh M., *J. Indian Chem. Soc.*, **23**, 335 (1946).
412. Sharts C. M., Roberts J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1008 (1957).
413. Shaw T. M., Elskén R. H., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1113 (1950).
414. Shaw T. M., Elskén R. H., *J. Appl. Phys.*, **26**, 313 (1955).
415. Shaw T. M., Elskén R. H., Kunsman C. H., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **36**, 1070 (1953).
416. Шифф Л. И., *Квантовая механика*, ИЛ, Москва, 1959.
417. Shoolery J. N., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1899 (1953).
418. Shoolery J. N., *Varian Tech. Inform. Bull.*, **1** (3), (1955).
419. Shoolery J. N., *Discussions Faraday Soc.*, **19**, 215 (1955).
420. Shoolery J. N., *Svensk Kem. Tidskr.*, **69**, 185 (1957).
421. Shoolery J. N., Alder B., *J. Chem. Phys.*, **23**, 805 (1955).
422. Shoolery J. N., Crawford B., *J. Mol. Spectroscopy*, **1**, 270 (1957).
423. Shoolery J. N., Dailey B. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3977 (1955).
424. Shoolery J. N., Roberts J. D., *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 61 (1957).

- 424a. Shoolery J. N., Rogers M. T., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5121 (1958).
425. Shoolery J. N., Weaver H. E., Ann. Rev. Phys. Chem., **6**, 433 (1955).
426. Silbiger G., Bauer S. H., J. Am. Chem. Soc., **68**, 312 (1946).
427. Smaller B., Phys. Rev., **83**, 812 (1951).
428. Smith D. F., J. Chem. Phys., **21**, 609 (1953).
429. Solomon I., Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
430. Solomon I., Bloembergen N., J. Chem. Phys., **25**, 261 (1956).
431. Stephen M. J., Proc. Roy. Soc. (London), **A243**, 264 (1957).
432. Suryan G., Proc. Indian Acad. Sci., **33A**, 107 (1951).
433. Тафт Р. У., мл., гл. 13, Разделение влияния полярного, пространственного и резонансного факторов на реакционную способность, см. в кн. «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, Москва, 1960.
434. Taft R. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1045 (1957).
435. Takeda M., Jardetzky O., J. Chem. Phys., **26**, 1346 (1957).
436. Takeuchi Y., Pepinsky R., Science, **124**, 126 (1956).
437. Tamres M., Searles S., Vance R. F., Abstracts, Am. Chem. Soc. Meeting, Los Angeles, 1953.
438. Tarte P., J. Chem. Phys., **20**, 1570 (1952).
439. Thomas H. A., Phys. Rev., **80**, 901 (1950).
440. Thomas H. A., Huntoon R. D., Rev. Sci. Instr., **20**, 516 (1949).
441. Tiers G. V. D., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2914 (1956).
442. Torrey H. C., Phys. Rev., **76**, 1059 (1949).
443. Torrey H. C., Phys. Rev., **104**, 563 (1956).
444. Tuttle W. N., Proc. IRE, **28**, 23 (1940).
445. Van Vleck J. H., Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, New York, 1932.
446. Van Vleck J. H., Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
447. Van Vloten W., Kruissink C. A., Strijk B., Bijvoet J. M., Acta Cryst., **3**, 139 (1950).
448. Van Wazer J. R., Callis C. F., Shoolery J. N., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4945 (1955).
449. Van Wazer J. R., Callis C. F., Shoolery J. N., Jones R. C., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5715 (1956).
450. Van Wazer J. R., Holst K. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 639, 647 (1950).
451. Verbrugge F., Henry R. L., Phys. Rev., **83**, 211 (1951).
452. Walchli H. E., Phys. Rev., **90**, 331 (1953).
453. Wallman H., MacNee A. B., Gadsden C. P., Proc. IRE, **36**, 700 (1948).
- 453a. Wang S., Phys. Rev., **31**, 579 (1928).
454. Wangsness R. K., Bloch F., Phys. Rev., **89**, 728 (1953).
455. Waring C. E., Spencer R. H., Custer R. L., Rev. Sci. Instr., **23**, 497 (1952).
- 455a. Watanabe K., J. Chem. Phys., **26**, 542 (1957).

456. Waugh J. S., Fessenden R. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 846 (1957).
457. Weaver H. E., Phys. Rev., **89**, 923 (1953).
458. Weaver H. E., Tolbert B. M., Laforce R. C., J. Chem. Phys., **23**, 1956 (1955).
- 458a. Weinbaum S., J. Chem. Phys., **1**, 593 (1933).
459. Weinberg I., Zimmerman J. R., J. Chem. Phys., **23**, 748 (1955).
460. Wertz J. E., J. Chem. Phys., **24**, 484 (1956).
461. Wertz J. E., Jain P. L., Batdorf R. L., Phys. Rev., **102**, 920 (1956).
462. Wertz J. E., Jardetzky O., J. Chem. Phys., **25**, 357 (1956).
463. Whittaker A. G., Moore D. W., Shoolery J. N., Jones R., J. Chem. Phys., **25**, 366 (1956).
464. Williams G. A., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **25**, 1288 (1956).
465. Williams G. A., Gutowsky H. S., Phys. Rev., **104**, 278 (1956).
- 465a. Williams R. B., Ann. N. Y., Acad. Sci., **70**, 890 (1958).
466. Wilmshurst J. K., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **35**, 734 (1957).
467. Wilson E. B., J. Chem. Phys., **27**, 60 (1957).
468. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П., Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, Москва, 1960.
469. Wilmott T. F., Phys. Rev., **91**, 476 (1953).
470. Witmer E., Phys. Rev., **48**, 380 (1935).
471. Witmer E., Phys. Rev., **51**, 383 (1937).
472. Young T. F., Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.), **12**, 81 (1951).
473. Zimmerman J. R., J. Chem. Phys., **22**, 950 (1954).
474. Zimmerman J. R., Foster M. R., J. Phys. Chem., **61**, 282 (1957).

Дополнительная литература

475. Дорфман Я. Г., ДАН СССР, **119**, 518 (1958).
476. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, ОНТИ, 1948.
477. Иевская Н. М., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1226 (1956).
478. Гвоздовер С. Д., Иевская Н. М., ЖЭТФ, **29**, 227 (1955). Иевская Н. М., Гвоздовер С. Д., ЖЭТФ, **29**, 637 (1955).
479. Гвоздовер С. Д., Померанцев Н. М., Вестник МГУ, вып. 6, 85 (1953), вып. 9, 79 (1953).
480. Гвоздовер С. Д., Померанцев Н. М., Полякова А. Л., ЖЭТФ, **28**, 584 (1955).
481. Померанцев Н. М., Усп. физ. наук, **65**, 87 (1958).
482. Декабрун Л. Л., Степанянц А. У., Утянская Э. З., Букалов Ю. Е., Сб. «Парамагнитный резонанс». Доклады на совещании по парамагнитному резонансу, Казань, 1959. Изд. КГУ, 1960, стр. 129.
483. Иевская Н. М., Умарходжаев Р. М., Вестник МГУ, сер. физики и астрон., № 6, 3 (1960).
484. Иевская Н. М., ЖЭТФ, **30**, 1040 (1956).

485. Быстров В. Ф., Декабрун Л. Л., Кильянов Ю. Н., Степанянц А. У., Утянская Э. З., ПТЭ № 1 (1961).
486. Александров И. В., ДАН СССР, 119, 671 (1958).
487. Александров И. В., ДАН СССР, 121, 823 (1958).
488. Намеса Н. Ф., Molec. Phys., 1, 203 (1958).
489. Бете Г., Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, 1935.
490. Скроцкий Г. В., Кокин А. А., ЖЭТФ, 36, 481 (1959).
491. Nolle A. W., Mahendroo P. P., J. Chem. Phys., 33, 863 (1960).
492. Козырев Б. М., Ривкинд А. И., ЖЭТФ, 27, 69 (1954); ДАН СССР, 98, 97 (1954).
Ривкинд А. И., ДАН СССР 100, 933 (1955); ДАН СССР 102, 1107 (1955); ДАН СССР 112, 2239 (1957); ЖНХ № 2, 1263 (1957).
493. Александров И. В., ДАН СССР, 118, 625 (1958).
494. Скроцкий Г. В., Кокин А. А., ЖЭТФ, 36, 169 (1959).
495. Корст Н. Н., ЖЭТФ, 40, 249 (1961).
496. Корст Н. Н., Вестник МГУ, сер. III, т. I, 76 (1961).
497. Хуцишвили Г. Р., УФН, 69, 9 (1960).
498. Валиев К. А., ЖЭТФ, 37, 109 (1959).
499. Владимирский К. В., ДАН СССР, 58, 1625 (1947).
500. Bottini A. T., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., 80, 5203 (1958).
501. Декабрун Л. Л., Пурмаль А. П., ДАН СССР, 116, 983 (1957).
502. Ягупольский Л. М., Быстров В. Ф., Утянская Э. З., ДАН СССР, 135, № 2 (1960). Быстров В. Ф., Утянская Э. З., Ягупольский Л. М., Оптика и спектроскопия, 10, 138 (1960).
503. Бородин П. М., Скрипов Ф. И., Известия Высшей школы, сер. радиофиз. 1 (№ 3) 37; (№ 4) 69 (1958).
504. Константинов Ю. С., ДАН СССР, 134, 868 (1960).
505. Александров И. В., Соколов Н. Д., ДАН СССР, 124, 115 (1959).
506. Утянская Э. З., Степанянц А. У., Винник М. И., Чирков Н. М., ДАН СССР, 124, 1095 (1959).
507. Владимирский К. В., ЖЭФ, 33, 529 (1957).
508. Александров И. В., Ветчинкин С. И., Корягин С. В., ДАН СССР (1962) (в печати).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А
ТАБЛИЦА СВОЙСТВ ЯДЕР

Изотоп а)	Частота ЯМР для поля 10 кгс, Мгц	Естественное содержание, %	Относительная амплитуда сигнала от одинакового числа ядер		Магнитный момент μ в ядер- ных магнетонах $\left(\frac{e\hbar}{4\pi Mc}\right)$	Спин I в единицах $\frac{\hbar}{2\pi}$	Электрический квадрупольный момент Q в единицах, $e \cdot 10^{-24}$ см ²
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
n ^{1*}	29,165		0,322	0,685	—1,9130	$\frac{1}{2}$	
H ¹	42,577	99,9844	1,000	1,000	2,79270	$\frac{1}{2}$	
H ²	6,536	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$9,64 \cdot 10^{-3}$	0,409	0,85738	1	$2,77 \cdot 10^{-3}$
H ^{3*}	45,414		1,21	1,07	2,9788	$\frac{1}{2}$	
He ³	32,434	$10^{-5} - 10^{-7}$	0,443	0,762	—2,1274	$\frac{1}{2}$	
Li ⁶	6,265	7,43	$8,51 \cdot 10^{-3}$	0,392	0,82191	1	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Li ⁷	16,547	92,57	0,294	1,94	3,2560	$\frac{3}{2}$	$-4,2 \cdot 10^{-2}$
Be ⁹	5,983	100	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,703	—1,1774	$\frac{3}{2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
B ¹⁰	4,575	18,83	$1,99 \cdot 10^{-2}$	1,72	1,8006	3	0,111
B ¹¹	13,660	81,17	0,165	1,60	2,6880	$\frac{3}{2}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$
C ¹³	10,705	1,108	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,251	0,70216	$\frac{1}{2}$	
N ¹⁴	3,076	99,635	$1,01 \cdot 10^{-3}$	0,193	0,40357	1	$2 \cdot 10^{-2}$
N ¹⁵	4,315	0,365	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,101	—0,28304	$\frac{1}{2}$	
O ¹⁷	5,772	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	1,58	—1,8930	$\frac{5}{2}$	$-4 \cdot 10^{-3}$
F ¹⁹	40,055	100	0,834	0,941	2,6273	$\frac{1}{2}$	
Ne ²¹		0,257				$\geq \frac{3}{2}$	
Na ^{22*}	4,434		$1,81 \cdot 10^{-2}$	1,67	1,745	3	
Na ²³	11,262	100	$9,27 \cdot 10^{-2}$	1,32	2,2161	$\frac{3}{2}$	0,1
Mg ²⁵	2,606	10,05	$2,68 \cdot 10^{-2}$	0,714	—0,85471	$\frac{5}{2}$	
Al ²⁷	11,094	100	0,207	3,04	3,6385	$\frac{5}{2}$	0,149

Изотоп а)	Частота ЯМР для поля 10 кГс, МГц	Естественное содержание, %	Относительная амплитуда сигнала от одинакового числа ядер		Магнитный момент μ в ядер- ных магнетонах $\left(\frac{eh}{4\pi Mc}\right)$	Спин I в единицах $\frac{h}{2\pi}$	Электрический квадрупольный момент Q в единицах, $e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
Si ²⁹	8,460	4,70	$7,85 \cdot 10^{-2}$	0,199	-0,55477	$\frac{1}{2}$	
P ³¹	17,235	100	$6,64 \cdot 10^{-2}$	0,405	1,1305	$\frac{1}{2}$	
S ³³	3,266	0,74	$2,26 \cdot 10^{-3}$	0,384	0,64274	$\frac{3}{2}$	$-6,4 \cdot 10^{-2}$
S ^{35*}	5,08		$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,599	1,00	$\frac{3}{2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Cl ³⁵	4,172	75,4	$4,71 \cdot 10^{-3}$	0,490	0,82089	$\frac{3}{2}$	$-7,97 \cdot 10^{-2}$
Cl ^{36*}	4,893		$1,21 \cdot 10^{-2}$	0,919	1,2838	2	$-1,68 \cdot 10^{-2}$
Cl ³⁷	3,472	24,6	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,408	0,68329	$\frac{3}{2}$	$-6,21 \cdot 10^{-2}$
K ³⁹	1,987	93,08	$5,08 \cdot 10^{-4}$	0,233	0,39094	$\frac{3}{2}$	
K ^{40*}	2,470	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$5,21 \cdot 10^{-3}$	1,55	-1,296	4	
K ⁴¹	1,092	6,91	$8,39 \cdot 10^{-5}$	0,128	0,21453	$\frac{3}{2}$	
Ca ⁴³	2,865	0,13	$6,39 \cdot 10^{-2}$	1,41	-1,3153	$\frac{7}{2}$	
Sc ⁴⁵	10,343	100	0,301	5,10	4,7451	$\frac{7}{2}$	
Ti ⁴⁷	2,400	7,75	$2,10 \cdot 10^{-3}$	0,659	-0,78712	$\frac{5}{2}$	
Ti ⁴⁹	2,401	5,51	$3,76 \cdot 10^{-3}$	1,19	-1,1023	$\frac{7}{2}$	
V ⁵⁰	4,245	0,24	$5,53 \cdot 10^{-2}$	5,58	3,3413	6	
V ⁵¹	11,193	~100	0,383	5,53	5,1392	$\frac{7}{2}$	0,3
Cr ⁵³	2,406	9,54	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,29	-0,4735	$\frac{3}{2}$	
Mn ⁵⁵	10,553	100	0,178	2,89	3,4610	$\frac{5}{2}$	0,5
Fe ⁵⁷		2,245			$\leq 0,05$		
Co ^{57*}	10,0		0,274	4,95	4,6	$\frac{7}{2}$	

Изотоп а)	Частота ЯМР для поля 10 кГс, МГц	Естественное содержание, %	Относительная амплитуда сигнала от одинакового числа ядер		Магнитный момент μ в ядер- ных магнетонах $\left(\frac{eh}{4\pi Mc}\right)$	Спин I в единицах $\frac{h}{2\pi}$	Электрический квадрупольный момент Q в единицах, $e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
Co ^{58*}	13,3		0,25	2,5	3,5	2	
Co ⁵⁹	10,103	100	0,281	4,83	4,6388	$\frac{7}{2}$	0,5
Co ^{60*}	4,6		$5 \cdot 10^{-2}$	4,3	3,0	5?	
Ni ⁶¹		1,25			$< 0,25$		
Cu ⁶³	11,285	69,09	$9,38 \cdot 10^{-2}$	1,33	2,2206	$\frac{3}{2}$	-0,15
Cu ⁶⁵	12,090	30,91	0,116	1,42	2,3790	$\frac{3}{2}$	-0,14
Zn ⁶⁷	2,635	4,12	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,730	0,8735	$\frac{5}{2}$	
Ga ⁶⁹	10,218	60,2	$6,93 \cdot 10^{-2}$	1,201	2,0108	$\frac{3}{2}$	0,2318
Ga ⁷¹	12,984	39,8	0,142	1,525	2,5549	$\frac{3}{2}$	0,1461
Ge ⁷³	1,485	7,61	$1,40 \cdot 10^{-3}$	1,15	-0,8768	$\frac{9}{2}$	-0,2
As ⁷⁵	7,292	100	$2,51 \cdot 10^{-2}$	0,856	1,4349	$\frac{3}{2}$	0,3
Se ⁷⁷	8,131	7,50	$6,97 \cdot 10^{-3}$	0,191	0,5333	$\frac{1}{2}$	
Se ^{79*}	2,210		$2,94 \cdot 10^{-3}$	1,12	-1,015	$\frac{7}{2}$	0,9
Br ⁷⁹	10,667	50,57	$7,86 \cdot 10^{-2}$	1,26	2,0990	$\frac{3}{2}$	0,33
Br ⁸¹	11,498	49,43	$9,84 \cdot 10^{-2}$	1,35	2,2626	$\frac{3}{2}$	0,28
Kr ⁸³	1,64	11,55	$1,89 \cdot 10^{-3}$	1,27	-0,968	$\frac{9}{2}$	0,15
Rb ⁸⁵	4,111	72,8	$1,05 \cdot 10^{-2}$	1,13	1,3483	$\frac{5}{2}$	0,31
Rb ⁸⁷	13,932	27,2	0,177	1,64	2,7415	$\frac{3}{2}$	0,15
Sr ⁸⁷	1,845	7,02	$2,69 \cdot 10^{-3}$	1,43	-1,0893	$\frac{9}{2}$	
Y ⁸⁹	2,086	100	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$	-0,1368	$\frac{1}{2}$	

Изотоп а)	Частота ЯМР для поля 10 кГс, МГц	Естественное содержание, %	Относительная амплитуда сигнала от одинакового числа ядер		Магнитный момент μ в ядер- ных магнетонах $\left(\frac{eh}{4\pi Mc}\right)$	Спин I в единицах $\frac{h}{2\pi}$	Электрический квадрупольный момент Q в единицах, $e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
Zr ⁹¹	4,0	11,23	$9,4 \cdot 10^{-3}$	1,04	-1,3	$5/2$	-0,4 ± 0,3
Nb ⁹³	10,407	100	0,482	8,06	6,1435	$9/2$	
Mo ⁹⁵	2,774	15,78	$3,22 \cdot 10^{-3}$	0,761	-0,9099	$5/2$	
Mo ⁹⁷	2,833	9,60	$3,42 \cdot 10^{-3}$	0,776	-0,9290	$5/2$	0,3
Tc ^{99*}	9,583		0,376	7,43	5,6572	$9/2$	
Ru ⁹⁹		12,81				$6/2$	
Ru ¹⁰¹		16,98				$5/2$	
Rh ¹⁰³	1,340	100	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	-0,0879	$1/2$	
Pd ¹⁰⁵	1,74	22,23	$7,79 \cdot 10^{-4}$	0,47	-0,57	$5/2$	
Ag ¹⁰⁷	1,722	51,35	$6,69 \cdot 10^{-5}$	$4,03 \cdot 10^{-2}$	-0,1130	$1/2$	
Ag ¹⁰⁹	1,981	48,65	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$4,66 \cdot 10^{-2}$	-0,1299	$1/2$	
Cd ¹¹¹	9,028	12,86	$9,54 \cdot 10^{-3}$	0,212	-0,5922	$1/2$	
Cd ¹¹³	9,444	12,34	$1,09 \cdot 10^{-2}$	0,222	-0,6195	$1/2$	1,144
In ¹¹³	9,310	4,16	0,345	7,22	5,4960	$9/2$	
In ^{115*}	9,329	95,84	0,348	7,23	5,5072	$9/2$	
Sn ¹¹⁵	13,22	0,35	$3,50 \cdot 10^{-2}$	0,327	-0,9132	$1/2$	1,161
Sn ¹¹⁷	15,77	7,67	$4,53 \cdot 10^{-2}$	0,356	-0,9949	$1/2$	
Sn ¹¹⁹	15,87	8,68	$5,18 \cdot 10^{-2}$	0,373	-1,0409	$1/2$	
Sb ¹²¹	10,19	57,25	0,160	2,79	3,3417	$5/2$	-0,8
Sb ¹²³	5,518	42,75	$4,57 \cdot 10^{-2}$	2,72	2,5334	$7/2$	-1,0

Изотоп а)	Частота ЯМР для поля 10 кГс, МГц	Естественное содержание, %	Относительная амплитуда сигнала от одинакового числа ядер		Магнитный момент μ в ядер- ных магнетонах $\left(\frac{eh}{4\pi Mc}\right)$	Спин I в единицах $\frac{h}{2\pi}$	Электрический квадрупольный момент Q в единицах, $e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
Te ¹²³	11,59	0,89	$1,80 \cdot 10^{-2}$	0,262	-0,7319	$1/2$	
Te ¹²⁵	13,45	7,03	$3,16 \cdot 10^{-2}$	0,316	-0,8824	$1/2$	
J ¹²⁷	8,519	100	$9,35 \cdot 10^{-2}$	2,33	2,7939	$5/2$	
J ^{129*}	5,669		$4,96 \cdot 10^{-2}$	2,80	2,6030	$7/2$	-0,43
Xe ¹²⁹	11,78	26,24	$2,12 \cdot 10^{-2}$	0,277	-0,7726	$1/2$	-0,12
Xe ¹³¹	3,490	21,24	$2,77 \cdot 10^{-3}$	0,410	0,6868	$3/2$	
Cs ¹³³	5,585	100	$4,74 \cdot 10^{-2}$	2,75	2,5642	$7/2$	
Cs ^{134*}	5,64		$6,21 \cdot 10^{-2}$	3,53	2,96	4	≤ 0,3
Cs ^{135*}	5,94		$5,70 \cdot 10^{-2}$	2,94	2,727	$7/2$	
Cs ^{137*}	6,19		$6,44 \cdot 10^{-2}$	3,05	2,84	$7/2$	
Ba ¹³⁵	4,25	6,59	$4,99 \cdot 10^{-3}$	0,499	0,837	$3/2$	
Ba ¹³⁷	4,76	11,32	$6,97 \cdot 10^{-3}$	0,559	0,936	$3/2$	
La ^{138*}	5,617	0,089	$9,18 \cdot 10^{-2}$	2,64	3,6844	5	
La ¹³⁹	6,014	99,911	$5,92 \cdot 10^{-2}$	2,97	2,7615	$7/2$	0,9
Ce ^{141*}	0,35		$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,16	$7/2$	-5,4 · 10 ⁻²
Pr ¹⁴¹	11,3	100	0,234	3,18	3,8	$5/2$	
Nd ¹⁴³	2,2	12,20	$2,81 \cdot 10^{-3}$	1,07	-1,1	$7/2$	
Nd ¹⁴⁵	1,4	8,30	$6,70 \cdot 10^{-4}$	0,666	-0,69	$7/2$	≤ 1,2
Sm ¹⁴⁷	1,47	15,07	$8,8 \cdot 10^{-4}$	0,725	-0,68	$7/2$	0,72
Sm ¹⁴⁹	1,19	13,84	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,591	-0,55	$7/2$	0,72

Изотоп а)	Частота ЯМР для поля 10 кГс, МГц	Естественное содержание, %	Относительная амплитуда сигнала от одинакового числа ядер		Магнитный момент μ в ядер- ных магнетонах $\left(\frac{eh}{4\pi Mc}\right)$	Спин I в единицах $\frac{h}{2\pi}$	Электрический квадрупольный момент Q в единицах, $e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
Eu ¹⁵¹	10	47,77	0,168	2,84	3,4	$\frac{5}{2}$	$\sim 1,2$
Eu ¹⁵³	4,6	52,23	$1,45 \cdot 10^{-2}$	1,25	1,5	$\frac{5}{2}$	$\sim 2,5$
Gd ¹⁵⁵		14,68			-0,19	$(\frac{7}{2})$	
Gd ¹⁵⁷		15,64			-0,33	$(\frac{7}{2})$	
Tb ¹⁵⁹		100				$\frac{3}{2}$	
Dy ¹⁶¹		18,73				$\frac{7}{2}$	
Dy ¹⁶³		24,97				$\frac{7}{2}$	
Ho ¹⁶⁵		100				$\frac{7}{2}$	
Er ¹⁶⁷		22,82					~ 10
Tu ¹⁶⁹		100				$\frac{1}{2}$	
Yb ¹⁷¹	6,9	14,27	$4,19 \cdot 10^{-3}$	0,161	0,45	$\frac{1}{2}$	
Yb ¹⁷³	1,98	16,08	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,543	-0,65	$\frac{5}{2}$	3,9
Lu ¹⁷⁵	5,7	97,40	$4,94 \cdot 10^{-2}$	2,79	2,6	$\frac{7}{2}$	5,9
Lu ^{176*}		2,60			4,2	≥ 7	6—8
Hf ¹⁷⁷		18,39				$\frac{1}{2}$ или $\frac{3}{2}$	
Hf ¹⁷⁹		13,78				$\frac{1}{2}$ или $\frac{3}{2}$	
Ta ¹⁸¹	4,6	100	$2,60 \cdot 10^{-2}$	2,26	2,1	$\frac{7}{2}$	6,5
W ¹⁸³	1,75	14,28	$6,98 \cdot 10^{-5}$	4,12	0,115	$\frac{1}{2}$	
Re ¹⁸⁵	9,586	37,07	0,133	2,63	3,1437	$\frac{5}{2}$	2,8
Re ¹⁸⁷	9,684	62,93	0,137	2,65	3,1760	$\frac{5}{2}$	2,6

Изотоп а)	Частота ЯМР для поля 10 кГс, МГц	Естественное содержание, %	Относительная амплитуда сигнала от одинакового числа ядер		Магнитный момент μ в ядер- ных магнетонах $\left(\frac{eh}{4\pi Mc}\right)$	Спин I в единицах $\frac{h}{2\pi}$	Электрический квадрупольный момент Q в единицах, $e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
Os ¹⁸⁹	3,307	16,1	$2,24 \cdot 10^{-3}$	0,385	0,6507	$\frac{3}{2}$	2,0
Ir ¹⁹¹	0,81	38,5	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	0,16	$\frac{3}{2}$	$\sim 1,2$
Ir ¹⁹³	0,86	61,5	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,104	0,17	$\frac{3}{2}$	$\sim 1,0$
Pt ¹⁹⁵	9,153	33,7	$9,94 \cdot 10^{-3}$	0,215	0,6004	$\frac{1}{2}$	
Au ¹⁹⁷	0,691	100	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	0,136	$\frac{3}{2}$	0,56
Hg ¹⁹⁹	7,612	16,86	$5,72 \cdot 10^{-3}$	0,179	0,4993	$\frac{1}{2}$	
Hg ²⁰¹	3,08	13,24	$1,90 \cdot 10^{-3}$	0,362	-0,607	$\frac{3}{2}$	0,5
Tl ²⁰³	24,33	29,52	0,187	0,571	1,5960	$\frac{1}{2}$	
Tl ²⁰⁵	24,57	70,48	0,192	0,577	1,6114	$\frac{1}{2}$	
Pb ²⁰⁷	8,899	21,11	$9,13 \cdot 10^{-3}$	0,209	0,5837	$\frac{1}{2}$	
Bi ²⁰⁹	6,842	100	0,137	5,30	4,0389	$\frac{9}{2}$	-0,4
U ^{235*}		0,71				$\frac{5}{2}$	
Np ^{237*}	~ 20		1,0	5,0	$6 \pm 2,5$	$\frac{5}{2}$	
Pu ^{239*}	6,1		$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,4	$\frac{1}{2}$	
Pu ^{241*}	4,3		$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,2	1,4	$\frac{5}{2}$	
Свободный электрон	27,994		$2,85 \cdot 10^8$	658	-1836	$\frac{1}{2}$	

а) Звездочкой отмечены радиоактивные изотопы.

Приложение Б

ПЕРЕХОДЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ СЛУЧАЙНОГО ВОЗМУЩЕНИЯ

Здесь мы дадим квантово-механический расчет вероятности переходов между двумя состояниями под влиянием возмущающего поля, флуктуации которого образуют случайный (стохастический) процесс. Знание этих вероятностей необходимо для теории спин-решеточной релаксации, изложенной в гл. 9.

Пусть гамильтониан системы имеет вид:

$$\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t), \quad (\text{Б-1})$$

где $\mathcal{H}'(t)$ — случайное возмущение. Теперь мы можем вычислить вероятность перехода между двумя состояниями невозмущенной системы (состояния 1 и 2) следующим образом. Вероятность перехода из состояния 1 в состояние 2 за время T равна

$$P(1,2) = \hbar^{-2} \left| \int_0^T e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} [2|\mathcal{H}'(t)|1] dt \right|^2, \quad (\text{Б-2})$$

где E_1 и E_2 — энергии этих двух состояний (собственные значения $\mathcal{H}_0$) и $[2|\mathcal{H}'(t)|1]$ — матричный элемент гамильтониана возмущения между состояниями 1 и 2. Так как $\mathcal{H}'(t)$ — случайная функция времени, то величина матричного элемента тоже будет флуктуировать, и интеграл в (Б-2) по сути дела представляет собой компоненту Фурье этого случайного процесса.

Для упрощения обозначений запишем:

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad (\text{Б-3})$$

где ω — круговая частота перехода. Далее, примем, что среднее по времени значение матричного элемента $[2|\mathcal{H}'(t)|1]$ равно нулю и что

$$[2|\mathcal{H}'(t)|1] = [|(2|\mathcal{H}'|1)|^2]^{1/2} u(t), \quad (\text{Б-4})$$

где $u(t)$ — нормированная случайная функция со средним значением, равным 1. Теперь вероятность перехода $P(1,2)$ можно придать вид:

$$P(1,2) = \hbar^{-2} [|(2|\mathcal{H}'|1)|^2]^2 \int_0^T \int_0^T e^{i\omega(t'-t'')} u^*(t'') u(t') dt' dt''. \quad (\text{Б-5})$$

Следующий шаг заключается в усреднении $P(1,2)$ по всем возможным реализациям случайной функции $u(t')$. Полученное таким образом среднее значение произведения $u(t'')u(t')$ представляет собой автокорреляционную функцию флуктуирующего матричного элемента $[2|\mathcal{H}'(t)|1]$. Автокорреляционная функция зависит только от разности $(t'' - t')$, и мы обозначим ее через $\rho(t'' - t')$. Теперь, положив $t'' = t' + t$ и считая t' и t новыми переменными интегрирования, придадим средней вероятности перехода вид:

$$\overline{P(1,2)} = \hbar^{-2} [|(2|\mathcal{H}'|1)|^2]^2 \int_0^T \left[\int_{-t'}^{T-t'} e^{i\omega t} \rho(t) dt \right] dt'. \quad (\text{Б-6})$$

Если T достаточно велико, эта средняя вероятность будет пропорциональна T^* и для вероятности перехода в единицу времени будем иметь:

$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{\overline{P(1,2)}}{T} = \hbar^{-2} [|(2|\mathcal{H}'|1)|^2]^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \rho(t) dt. \quad (\text{Б-7})$$

Это и есть искомая общая формула.

Если предположить, что флуктуации таковы, что автокорреляционная функция $\rho(t)$ убывает экспоненциально, то интегрирование легко выполняется. Этот тип автокорреляционной функции принимается в теории броуновского движения. Таким образом, $\rho(t)$ запишем в виде:

$$\rho(t) = e^{-t/\tau_c}, \quad (\text{Б-8})$$

где τ_c — время корреляции, характеризующее флуктуации $\mathcal{H}'(t)$. Подстановка (Б-8) в (Б-7) дает для вероятности перехода в единицу времени

$$P_{1 \rightarrow 2} = \hbar^{-2} [|(2|\mathcal{H}'|1)|^2]^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (\text{Б-9})$$

Если считать $P_{1 \rightarrow 2}$ функцией времени корреляции, то она имеет максимум при $\tau_c = \omega^{-1}$.

* Это верно, если только $\rho(t)$ при $t > \tau_c$ убывает достаточно быстро. Функция (Б-8) этому условию удовлетворяет. — Прим. перев.

Приложение В

УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМНЫЕ ДИАМАГНИТНЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ^а

Соединение	Объемная восприимчивость $-\chi_v \cdot 10^3$
Азотная кислота	0,701
Анилин	0,707
Ацетальдегид	0,393
Ацетон	0,460
Бензальдегид	0,602
Бензиловый спирт	0,741
Бензил хлористый	0,767
Бензол	0,626
Бензонитрил	0,658
Бромбензол	0,771
Бромформ	0,913
Бромэтан	0,699
<i>n</i> -Бутиловый спирт	0,602
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	0,631
Бутиральдегид	0,519
Вода	0,721
<i>n</i> -Гексан	0,586
Гликоль	0,696
Глицерин	0,678
1,2-Дибромэтан	0,916
1,2-Дибромэтилен	0,877
Диметилсульфат	0,657
1,1-Дифенилэтилен	0,669
1,1-Дихлорэтан	0,681
1,2-Дихлорэтан	0,757
1,2-Дихлорэтилен	0,664
Диэтиламин	0,594
Изобутиламин	0,620
Изобутиловый спирт	0,652
Изомасляная кислота	0,613
Йодбензол	0,863
<i>m</i> -Ксилол	0,642

Соединение	Объемная восприимчивость $-\chi_v \cdot 10^3$
<i>o</i> -Ксилол	0,579
Масляная кислота	0,606
Метан (жидкий, при -164°)	1,037
Метилацетат	0,547
Метилбромид	1,044
Метиленбромид	0,946
Метиленйодид	1,160
Метиленхлорид	0,733
Метилйодид	0,918
Метиловый спирт	0,515
Метилформиат	0,505
Муравьиная кислота	0,530
Нитробензол	0,598
Пиперидин	0,651
Пиридин	0,612
<i>n</i> -Пропиловый спирт	0,616
Серная кислота	0,808
Сероуглерод	0,681
Стирол	0,594
Толуол	0,631
Уксусная кислота	0,552
Формамид	0,551
Фторбензол	0,623
Хинолин	0,725
<i>n</i> -Хинон	0,503
Хлорбензол	0,707
Циклогексан	0,631
Циклогексанон	0,614
Циклогексен	0,576
Четыреххлористый углерод	0,684
Этилацетат	0,547
Этиловый спирт	0,594
Этиловый эфир	0,547
Этилформиат	0,537

^а) Для жидкостей при 20° ; данные заимствованы из «International Critical Tables», vol. 6. McGraw-Hill Book Company, Inc., N. Y., 1929.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Азот 118, 379
 Азотная кислота 527
 Азулен 239, 312, 513
 Алкалоиды 344
 Алкилнитриты 444
 Альдоксиды 446
 Амиды 439
 Аммиак 117, 130, 223, 243, 278, 380, 480, 535
 Анализ влажности 544
 в сельскохозяйственных материалах 544
 аппаратура для измерения влажности 546
 калибровка 545
 Анализ спектров ЯМР 132
 методом моментов 193
 методами теории возмущения 187
 обозначения 126
 первого порядка 119, 145, 146, 164
 правила 119, 144
 типа АВ 141, 151
 — АВ₂ 155
 — АВ₃ 161
 — АВС 165
 — АВХ 166
 — А₂В₂ 173, 178, 182
 — А₂В₃ 193
 — А₂Х₂ 174
 Анизотропия
 диамагнитной восприимчивости 24, 31
 экранирования ядер 205
 — — влияние соседних ядер 205
 Анилин 318, 319
 Антрацен 305, 310
 Ацетальдегид 340, 375
 Ацетилацетон 515, 521
 Ацетилен 117, 200, 221, 238, 302, 480
 Ацетон 118, 375, 384, 503

Ацеплейяцен 239, 316
 Ацетонитрил 118, 340
 Ацетофенон 340

Б

Бензальдегид 319
 Бензойная кислота 319
 Бензол 116, 117, 224, 238, 243, 254, 305, 374, 376, 506, 509
 Бензотрифторид 504
 Биения колебательных переходных процессов 59
 математическое выражение 60
 применение для измерения расстояния между линиями 101
 Блоха восприимчивости 52
 Блоха уравнения 46
 во вращающихся координатах 50
 — — решение 51
 для переходных процессов 61
 для ядерного обмена 269
 Боковые сигналы
 при вращении образца 95
 применение для измерения расстояния между сигналами 98
 при модуляции поля 98
 Бромбензол 319
 Бромформ 243, 343, 374, 378, 503, 504
 Бутаны 287, 288
 Бутилены 294, 439

В

Вероятности перехода 17, 41, 138
 Влияние тока в кольце 224
 ароматических соединений 224, 308
 неароматических соединений 226
 Внутреннее вращение (см. Заторможенное внутреннее вращение)
 Вода 116, 117, 223, 254, 384, 480, 545
 Водные растворы (см. Электролиты)

Водород 117, 208, 232, 238, 265
 Водородная связь 477
 в карбоновых кислотах 494
 в простых гидридах 480
 в системах, содержащих хлороформ 483
 время жизни водородной связи 497
 в спиртах и фенолах 489
 измерения 479
 сдвиг от водородной связи 479
 — — — теоретическая интерпретация 486
 эффекты протонного обмена 497
 Восприимчивость (см. Диамагнитная восприимчивость; Парамагнитные вещества)
 Вращение образца 93
 модуляционные боковые сигналы 95
 Время корреляции 49, 248
 Время релаксации поперечное T₂
 в жидкостях 246
 влияние электрического квадрупольного момента на 44
 — обмена ядрами 267
 в твердых телах 44
 и амплитуда сигнала 51, 542
 измерение 107
 и насыщение 44
 определение понятия 43, 48
 Время релаксации продольное T₁
 в газах 265
 в жидкостях 38
 влияние парамагнитных примесей 254
 — электрического квадрупольного момента 262
 в твердых телах 43
 и амплитуда сигнала 57, 542
 измерение 107
 и насыщение 44
 определение понятия 36, 48
 теория 246
 уширение линии, обусловленное 43

Г

Галоидоводороды 116, 222, 480
 Гамильтониан взаимодействия электронов с ядрами 228
 магнитной релаксации 241
 полный системы ядер 134
 спин-спинового взаимодействия 134, 228

Гексаны 253, 287, 289
 Гидразин 380
 Гидриды бора 243, 366
 Гидроксид ион 531
 Гидроксония ион 525, 531
 Гидроокись, аммония 380
 калия 530
 натрия 530
 Гиромагнитное отношение 14
 Глицерин 252, 254
 Глицериновые масла 350

Д

Двойной ядерный резонанс 197, 279, 366, 443
 Двухкатушечная система 74
 фазовая компенсация 75, 86
 пробник (головка) 78
 Декалин 357, 476
 Диамагнетизм атомный 25
 молекулярный 27
 Диамагнитная анизотропия 24, 31
 ароматических молекул 31
 Диамагнитная восприимчивость 22
 вычисление 27, 30
 для смеси 30
 измерение 29
 константы Паскаля 30
 определение 22
 поправка к химическому сдвигу 105
 таблица объемных восприимчивостей 578
 Диамагнитное экранирование 203
 атомов (таблица) 204
 Диоксан 201, 116, 374, 503
 Дихлорэтилен 439

З

Заторможенное внутреннее вращение 438
 в алкилнитритах 444
 в альдоксимах 446
 в амидах 439
 в нитрозаминах 448
 вокруг простой связи 450
 — — — в замещенных этанах 451
 — — — зависимость от температуры 456
 — — — классификация спектров 451
 Затухание свободной прецессии 62

И

- Изомерия *цис-транс* 439
 Изопрен 300
 Изотопное замещение 199
 Изотопы, анализ методом ЯМР 548
 таблица 569
 Изохинолин 331
 Имины 326, 459
 Импульсные методы 61, 79
 аппаратура 79
 измерение времен релаксации 107
 теория 61
 Инверсия в циклических иминах 459
 Индукционный метод 74
 пробник (головка) 78
 фазовая компенсация 75, 86
 Интенсивность 56, 57, 92, 102, 542
 измерение 102, 542
 интегральная 56, 57, 102, 542
 как амплитуда 56, 57, 102, 542
 калибровка 542
 сигналов дисперсии 57, 543
 сигналов поглощения 56, 542
 точность измерения 102, 542
 Ион аммония 117, 536
 Ион цианида 380
 Исследование скоростей
 в таутомерных системах 520
 заторможенного вращения 440, 450
 протонного обмена 499, 537
 химических реакций 547

И

Йодоформ 343, 378

К

- Карбоновые кислоты 350, 494
 Квадрупольная релаксация 262, 277
 Квадрупольное взаимодействие 131
 Квадрупольное уширение 44, 131
 Квадрупольный момент 16, 569
 Кобальта комплексы 215, 432
 Количественный анализ методом ЯМР 542
 изотопов 548
 поворотных изомеров 446, 448
 продуктов реакций 546
 различные применения 546
 содержание влаги 544
 таутомеров 518
 фосфатов 549
 Комбинированные линии 157, 167

- Константа экранирования ядер (см. Постоянная экранирования ядер)
 Константы спин-спинового взаимодействия 119, 134
 знак 165
 протонов 233, 235
 таблицы, 238, 243, 292, 295, 302, 314, 329, 372, 374, 398, 405, 407, 417, 423, 472
 Конформация молекул 461
 Крахмал 546
 Ксилолы 323

Л

- Ларморова частота 25, 40
 Лопатка 76
 Лутидин 160, 171
 Лэмба формула 203

М

- Магнетон Бора 15
 ядерный 14
 Магнитная восприимчивость (см. Диамагнитная восприимчивость; Парамагнитные вещества)
 Магнитное дипольное взаимодействие 17, 43, 248
 Магнитное квантовое число 14
 Магнитное поле, локальное 17
 однородность 80, 91
 химическое равновесие в 24
 Магнитное резонансное поглощение 39
 в текучей жидкости 543
 во вращающихся координатах 50
 квантовомеханическое рассмотрение 41
 классическое рассмотрение 39
 наблюдение 70
 правила отбора 17, 138, 143
 скорость 52
 уравнения Блоха 46
 Магнитное экранирование электронами (см. Постоянная экранирования ядер)
 Магниты 80
 Магнитный момент 14
 движение в магнитном поле 39
 кругового движения электрона 26
 ядер (Приложение А) 569
 Матричные элементы гамилтониана 134, 135
 Медленное прохождение 54
 Металлалкилы 360
 Метан 117, 223, 287, 343, 379, 480
 Метиламины 340

- Метиламмониевые ионы 382, 537
 Метилбромид 340, 343, 374, 378, 503
 Метилгалогениды 116, 343
 Метилйодид 244, 340, 343, 374, 378, 503
 Метилмеркаптан 164
 Метилпроизводные бензола 322, 374, 507
 Метилфторид 340, 343
 Метилхлорид 340, 343, 374, 378, 503
 Метод моментов в анализе спектров 193
 Методы теории возмущений в анализе спектров 187
 Многоквантовые переходы 46
 Мостовой метод 72
 Муравьиная кислота 375, 384

Н

- Насыщение 44, 82
 Нафталин 183, 305, 375, 509
 Неустановившиеся процессы 61
 Нитрат-ион 380, 384
 Нитрит-ион 118
 Нитробензол 118, 318, 319
 Нитрозамины 447

О

- Обмен ядрами 267
 между двумя положениями равновесия 267
 между несколькими положениями равновесия 274
 протонами 497, 520, 537
 фтора 409, 410, 413
 Образец 91
 ампулы для 91
 — коаксиальные 104
 — сферические 93
 — цилиндрические 93, 105
 газообразный 93
 коэффициент заполнения 93
 размер (объем) 92
 форма 91
 Объемная магнитная восприимчивость 25, 30, 105, 107
 таблица 578
 Оверхаузера эффект 259
 Однокатушечная система 72
 Олефины 117, 237, 238, 295, 296, 480
 Олова соединения 431
 Опорные сигналы 103
 внешний эталон 103

- Опорные сигналы
 внутренний эталон 103
 эталонные жидкости 116

П

- Парамагнитные вещества 23, 33
 Паскаля константы 30
 Пентаны 118, 243, 254, 287, 288, 340, 374
 Переходные процессы
 математическое рассмотрение 57
 применение для измерения T_2 59
 Перилен 306
 Пирен 305, 509
 Пиридин 199, 327, 380
 Пиррол 332
 Поправка на объемную восприимчивость 105
 для цилиндрического образца 106
 применение 106
 Постоянная экранирования ядер 18
 аддитивные составляющие 210
 атомная 203
 — таблица 204
 — формула Лэмба 203
 в ацетилене 221
 в галоидоводородах 222
 влияние анизотропии соседей 218
 в молекулярном водороде 208
 в простых гидридах 117, 217
 в соединениях фтора 212
 вычисления 208
 для кобальта 215
 для протонов 216
 обусловленная межатомами токами 211
 — — токами в кольце 224
 общая теория 205
 связь с химическими сдвигами 115
 тензор 205
 Правила отбора 17, 138, 143
 и симметрия состояния 143
 Продольное время релаксации T_1 (см. Спин-решеточная релаксация)
 Пропан 287, 288
 Пропилены 198, 295, 296, 298, 299
 Пропин 302
 Пропиолактон 181
 Протолиз (см. Протонный обмен)
 Протонный обмен 267, 497, 536
 в системах вода — амин 537
 в смесях вода — этанол 501
 в спиртах 499
 в таутомерных системах 520

Протонный обмен
исследования скоростей 537
(см. также Заторможенное внутреннее вращение)
Пятифтористая сурьма 386, 413
Пятифтористый фосфор 386, 398

Р

Расстояние между сигналами 98
измерение, методом биений колебательных переходных процессов 101
— боковых сигналов 98
Растворителя влияние 127, 502
в ароматических растворителях 509
в ассоциированных системах 511
в растворах, содержащих ароматические соединения 505
на спектр азулена 513
на спектры протонного резонанса 502
— резонанса от ядер фтора 502
на таутомерию 519, 520
Регулирование температуры образца 95
Рэмзи формула для экранирования ядер 207

С

Сахара, ацетилированные 470
Свойства ядер (таблица, приложение А) 569
Серная кислота 116, 529
Сероводород 117, 480
Сероуглерод 118
Сигнала интенсивность (см. Интенсивность)
Сигнал и-вида 56
o-вида 55
Сигнал дисперсии 53, 57
Сигнал поглощения 46
амплитуда 56
— измерение 542
интегральная интенсивность 56, 542
— — измерение 542
Силаны 117, 414
Симметрия спиновых функций 139
Скорость развертки 57, 82
и насыщение 82
явления, зависящие от 57
Слияние (исчезновение) сигналов 267
мультиплетной структуры 275

Слияние (исчезновение) сигналов при двойном ядерном резонансе 279
при обмене ядрами 267, 276
Соединения кремния 417
Соляная кислота 526, 528
Состояние ядерных спинов 132
волновые функции 132
смешивание 134, 135, 143
Спектрометры 70, 72, 74
высокого разрешения 83
магниты 80
основные требования 80
Спектрометры высокого разрешения 83
со скрещенными катушками 83
с одной катушкой 89
Спектры резонанса
на ядрах азота (N^{14}) 379
— бора (B^{11}) 365
— — — — — диаграмма 334
— — — — — таблицы 335, 336
химические сдвиги (см. Химический сдвиг)
цис-транс-изомерия 439
Спиновое эхо 61
аппаратура для наблюдения 79
методы измерения T_1 и T_2 111
Спиновые волновые функции 132
базисные мультипликативные 134
— функции симметрии 140
стационарных состояний 138
Спин-решеточная релаксация 36
в газовой фазе 265
в жидкостях 246
вызванная анизотропией экранирования ядер 261
— квадрупольными моментами 262
— магнитным дипольным взаимодействием ядер 248
— — внутримолекулярный вклад 250
— — измерения 107, 251
— — межмолекулярный вклад 250
— парамагнитными примесями 254
определение понятия 36, 46
теория 246
Спин-спиновое взаимодействие 20, 119, 228
влияние поля 119
в молекуле водорода 232
гамильтониан 134, 228
механизм 119, 228
— цезия (Cs^{133}) 435

Спектры резонанса протонного 285
в водных растворах электролитов 525
газообразных гидридов 117
заторможенное вращение 438
и сл.
и строение молекул 285
— — влияние заместителей 339
константы взаимодействия (см. Спин-спиновое взаимодействие)
применение для исследования водородной связи 477
— — конформаций молекул 461
— — таутомерии 515
применение для определения строения 344
характеристические химические сдвиги для водородсодержащих групп 333
— — — — — диаграмма 334
— — — — — таблицы 335, 336
химические сдвиги (см. Химический сдвиг)
цис-транс-изомерия 439
Спиновое эхо 61
аппаратура для наблюдения 79
методы измерения T_1 и T_2 111
Спиновые волновые функции 132
базисные мультипликативные 134
— функции симметрии 140
стационарных состояний 138
Спин-решеточная релаксация 36
в газовой фазе 265
в жидкостях 246
вызванная анизотропией экранирования ядер 261
— квадрупольными моментами 262
— магнитным дипольным взаимодействием ядер 248
— — внутримолекулярный вклад 250
— — измерения 107, 251
— — межмолекулярный вклад 250
— парамагнитными примесями 254
определение понятия 36, 46
теория 246
Спин-спиновое взаимодействие 20, 119, 228
влияние поля 119
в молекуле водорода 232
гамильтониан 134, 228
механизм 119, 228

Спин-спиновое взаимодействие
теория, основанная на методе молекулярных орбит 234
— — — валентных связей 236
через орбитальное движение 231
— спины электронов 229
эквивалентных ядер 120, 145
ядер, отличных от протонов 241
таблица 243
Стероиды 356
Стильбен 439
Стиролы 290
Сульфиды 326, 341

Т

Таутомерия, кето-енольная 515
в ацетилацетоне 515
в 3-метил-2,4-пентандионе 516
исследование равновесия 517
— в кислотных и основных растворителях 520
— влияния растворителей 519
и протонный обмен 520
Тетраметилсилан 116
Тиофены 82, 332
Толуол 254, 319, 323, 379
Тонкая структура, обусловленная спин-спиновым взаимодействием 119
Трехфтористый бор 386, 415
Трехфтористый фосфор 121, 244, 386, 398, 419
Трехфтористый хлор 125, 244, 386, 409
Триоксан 463
Трифенилен 306
Трифторуксусная кислота 118, 244, 374

У

Уксусная кислота 118, 254, 375, 376, 384, 495, 522
Уровни энергии ядер 16, 120, 134
Уширение линии 42, 82
вызванное магнитным дипольным взаимодействием 17, 43
— неоднородностью магнитного поля 44
— спин-решеточной релаксацией 43
— электрическим квадрупольным взаимодействием 44

Ф

Фенантрен 305
Фенолы 170, 319, 335, 338, 491

Форма линий, влияние двойного ядерного резонанса 279
 — квадрупольной релаксации 44, 277
 — насыщения 44, 82
 — обмена ядрами 267
 — скорости развертки 57, 82
 сигнал дисперсии 53
 сигнал поглощения 53
 Формамид 443
 Фосфаты 549
 Фосфины 243, 419, 423, 480
 Фосфор 422
 Фосфора соединения 419, 420—422, 426, 427, 549
 Фосфора сульфиды 424, 425
 Фтор 118, 212, 384
 Фторбензолы 118, 243, 244, 245, 392, 407, 408
 Фтористый водород 118, 214, 243, 386, 480, 487
 Фторметаны 243
 Фторсиланы 414
 Фторсульфонаты 414
 Фторуглероды 389, 391
 Фторэтаны 456
 Фторэтилены 147, 177, 243, 244, 405
 Фураны 238, 331

X

Хинолины 329, 330
 Химический сдвиг 19, 114, 203
 единицы и обычные способы выражения 115
 знак 117
 измерение относительно опорного сигнала 103
 и постоянные экранирования 115
 определение 114
 основные свойства 114
 поправка на восприимчивость 105
 теория 203
 — влияние анизотропии соседнего атома 218
 — влияние кольцевого тока 224
 — для ацетиленов 221
 — для галондоводородов 218, 223
 — для комплексов кобальта 215
 — для молекулярного водорода 208
 для простых гидридов 217—223
 — для протонов 216
 — для соединений фтора 212
 Хлорбензолы 196, 319, 324
 Хлорбромэтан 185, 453

Хлористый водород 526, 528
 Хлорная кислота 526, 528
 Хлороформ 116, 343, 484
 Хлорэтаны 122, 453
 Хризен 305, 310

Ц

Цианистый водород 480, 488
 Циклобутаны 244, 355
 Циклобутены 404
 Циклогексаны 116, 238, 374, 464
 Циклопентан 287
 Циклопропаны 244 287, 352, 353

Ч

Четырехфтористая сера 244, 412
 Четырехфтористый кремний 118, 386
 Четырехфтористый углерод 118, 374, 386
 Четыреххлористый углерод 118, 374

Ш

Шестифтористая сера 118, 386, 410
 Ширина линии 42

Э

Эквивалентные ядра 115, 140
 Экранирование магнитное (см. Постоянная экранирования ядер)
 Экспериментальная техника 70, 91
 измерение времен релаксации 107
 — параметров спектра 98, 103
 приготовление образцов 91
 спектрометры ЯМР 72, 74, 83
 Электролиты, водные растворы 525
 растворы диамагнитных солей 532
 исследование скоростей протолиза 537
 химические сдвиги, обусловленные парамагнитными ионами 535
 сильные кислоты 525
 Энергия активации заторможенного внутреннего вращения 440, 442, 449
 обмена атомов фтора 410, 413
 обмена протонов 501
 Этан 117, 237, 287, 480
 Этиламины 118, 341, 520, 524
 Этилбромид 341
 Этилийодид 341

Этиловый спирт 19, 129, 192, 251, 254, 277, 478, 489, 498, 499
 Этилфторид 243, 341
 Этилхлорид 341
 Эфирные масла 348
 Эфиры 326, 340

Я

Ядерная индукция 46, 74
 Ядерное спин-спиновое взаимодействие (см. Спин-спиновое взаимодействие)
 Ядерный спин 14

Ядерный спин
 правила для 15
 распределение 35
 таблица 569
 температура 38
 Ядер, магнитные моменты 14
 моменты количества движения 14
 спиновые квантовые числа 14
 таблица (приложение А) 569
 уровни энергии в магнитном поле 16
 g-фактор 15
 электрические квадрупольные моменты 16

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Из предисловия авторов	9

Ч А С Т Ь I

ПРИНЦИПЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Глава 1. Введение	13
1-1. Магнитные свойства ядер	14
1-2. Уровни энергии ядра в магнитном поле	16
1-3. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие	17
1-4. Электронное магнитное экранирование	18
1-5. Спин-спиновое взаимодействие	20
1-6. Применения спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения	21
Глава 2. Поведение молекул в магнитном поле	23
2-1. Введение	23
2-2. Атомный диамагнетизм	25
2-3. Молекулярный диамагнетизм	27
2-4. Некоторые результаты экспериментальных исследований диамагнитной восприимчивости и постоянные Паскаля	29
2-5. Молекулярный парамагнетизм	33
Глава 3. Теория ядерного магнитного резонанса	35
3-1. Распределение ядерных спинов в магнитном поле	35
3-2. Время спин-решеточной релаксации	36
3-3. Магнитное резонансное поглощение	39
3-4. Насыщение	44
3-5. Теория Блоха	46
3-6. Явления, зависящие от скорости прохождения через резонансный сигнал	57
3-7. Переходные процессы и спиновое эхо	61

Глава 4. Экспериментальные методы	70
4-1. Экспериментальное наблюдение ядерного магнитного резонанса	70
4-2. Однокатушечная система (мостовой метод)	72
4-3. Двухкатушечная система (индукционный метод)	74
4-4. Импульсные методы	79
4-5. Методы спектроскопии высокого разрешения	80
4-6. Техника эксперимента	91
4-7. Измерение параметров спектров ядерного магнитного резонанса	98
4-8. Опорные сигналы	103
4-9. Поправка на объемную восприимчивость образца	105
4-10. Измерение времен релаксации	107

Глава 5. Основные особенности спектров ядерного магнитного резонанса

5-1. Химический сдвиг	114
5-2. Тонкая структура спектров, обусловленная спин-спиновым взаимодействием	119
5-3. Влияние температуры и среды	127
5-4. Эффекты усреднения по времени	128

Глава 6. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса

6-1. Квантово-механическая теория состояний ядерного спина и переходов между ними	132
6-2. Свойства симметрии	139
6-3. Сводка правил для расчета спектров	144
6-4. Простые спектры первого порядка	145
6-5. Спектры группы ядер типа AB_n	150
6-6. Спектры несимметричной системы трех спинов	164
6-7. Две пары двух эквивалентных ядер	173
6-8. Методы теории возмущений	187
6-9. Дополнительные методы анализа спектров	193

Глава 7. Теория химических сдвигов

7-1. Атомное экранирование	203
7-2. Общая теория экранирования ядер в молекулах	205
7-3. Постоянная экранирования для молекулярного водорода	208
7-4. Аддитивные составляющие постоянной экранирования ядра	210
7-5. Протонные химические сдвиги	216

Глава 8. Теория спин-спинового взаимодействия ядер

8-1. Общая теория	228
8-2. Спин-спиновое взаимодействие в молекуле водорода	232
8-3. Спин-спиновое взаимодействие протонов в других молекулах	234

8-4. Константы взаимодействия в молекулах, содержащих магнитные ядра, отличные от протонов	241
--	-----

Глава 9. Спин-решеточная релаксация	246
9-1. Введение	246
9-2. Магнитная релаксация в жидкостях	246
9-3. Электрическая квадрупольная релаксация в жидкостях	262
9-4. Спин-решеточная релаксация в газах	265

Глава 10. Временные процессы, влияющие на форму сигнала	267
10-1. Введение	267
10-2. Слияние сигналов при обмене между химически различными положениями	267
10-3. Исчезновение мультиплетной структуры	275

ЧАСТЬ II

ПРИМЕНЕНИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Глава 11. Спектры протонного магнитного резонанса и строение молекул	285
11-1. Введение	285
11-2. Насыщенные углеводороды	286
11-3. Ненасыщенные углеводороды	290
11-4. Ароматические углеводороды	304
11-5. Производные бензола	316
11-6. Гетероциклические соединения	326
11-7. Характеристические химические сдвиги для водородсодержащих групп	333
11-8. Применение для выяснения строения молекул	344

Глава 12. Спектры ядерного магнитного резонанса других ядер	364
12-1. Введение	364
12-2. Бор	365
12-3. Углерод	373
12-4. Азот	379
12-5. Кислород	383
12-6. Фтор	384
12-7. Кремний	416
12-8. Фосфор	418
12-9. Олово	429
12-10. Кобальт	431
12-11. Другие ядра	434

Глава 13. Заторможенное внутреннее вращение	438
13-1. Введение	438
13-2. <i>цис-транс</i> -Изомерия относительно двойной связи СС	439
13-3. <i>цис-транс</i> -Изомерия в молекулах с частично двойным характером связи	439
13-4. Заторможенное вращение вокруг простой связи	450
13-5. Заторможенная инверсия у атома азота	459

Глава 14. Исследование конформаций молекул методом протонного магнитного резонанса	461
14-1. Введение	461
14-2. Изомеры замещенного симметричного триоксана	463
14-3. Замещенные циклогексаны	464
14-4. Ацетилированные сахара	470
14-5. <i>цис-</i> и <i>транс</i> -Декалин	476

Глава 15. Водородная связь	477
15-1. Сдвиг, обусловленный водородной связью	477
15-2. Некоторые измерения сдвигов от водородных связей	479
15-3. Теоретическая интерпретация сдвигов, обусловленных водородными связями	486
15-4. Спирты и фенолы	489
15-5. Карбоновые кислоты	494
15-6. Среднее время жизни водородной связи и эффекты протонного обмена	497

Глава 16. Влияние растворителя	502
16-1. Влияние растворителя на спектры резонанса от ядер водорода и фтора	502
16-2. Влияние разбавления в растворах, содержащих ароматические соединения	505
16-3. Ассоциация с ароматическими соединениями	511

Глава 17. Кето-енольная таутомерия	515
17-1. Исследование кето-енольной таутомерии методом ядерного магнитного резонанса	515
17-2. Кето-енольное равновесие	517
17-3. Явления протонного обмена в кислотных и основных растворах	520

Глава 18. Водные растворы электролитов	525
18-1. Равновесие диссоциации кислот и оснований	525
18-2. Растворы диамагнитных солей	532
18-3. Химические сдвиги, обусловленные парамагнитными ионами	535
18-4. Водные растворы аммиака и его производных	535

Глава 19. Количественный анализ	542
19-1. Измерения интенсивности сигнала	542
19-2. Анализ влажности	544
19-3. Различные применения	546
Литература	550

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Таблица свойств ядер	569
Приложение Б. Переходы под влиянием случайного возмущения	576
Приложение В. Удельные объемные диамагнитные восприимчивости некоторых химических соединений	578
Предметный указатель	580

*Дж. Поппл, В. Шнейдер,
Г. Бернштейн*

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Редактор А. Д. ФИЛОНОВА
Технический редактор Ф. Х. Джатиева

Художник И. А. Латвишко
Корректор Т. Г. Вульф

Сдано в производство 26/IX 1961 г. Подписано к печати 21/II 1962 г.
Бумага 60×90¹/₁₆=18,5 бум. л. 37,0 печ. л. Уч.-изд. л. 34,2 Изд. № 3/0306.
Цена 2 р. 59 к. Зак. 2825.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза
Ленинград, Измайловский пр., 29